ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 DECEMBRE 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ZOOLOGIE. — *Observations complémentaires sur les pattes des Crustacés décapodes appartenant à la section des Astacomorphes.* Note de M. **Louis Bouvier.**

J'ai insisté ([1]) sur la présence, chez l'Écrevisse (*Astacus fluviatilis*), d'un article précoxal à la base de toutes les pattes, sur la position qu'occupe cet article sur les flancs internes de la cavité branchiale et sur l'indépendance qu'il conserve aux pattes de la paire postérieure. C'était une justification, facile à constater sur une espèce vulgaire, des vues de H.-J. Hansen ([2])

Bien avant Hansen, Huxley, dans sa monographie classique de l'Écrevisse ([3]), avait très exactement décrit les pièces signalées dans ma Note, mais, au lieu de les considérer comme articles basilaires des pattes, il les tenait toutes pour des pièces épimérales, même celles des pattes postérieures, malgré leur indépendance. Cette dernière est d'ailleurs relative car, ainsi que l'observe justement Huxley, le sternite mobile et la pièce épimérale des pattes postérieures « constituent un élément solide ventral du squelette, calcifié d'une façon continue », c'est-à-dire (contrairement à ma Note) sans articulation mobile, la mobilité de l'ensemble étant due à une membrane qui la réunit aux somites situés en avant et en arrière.

Comment donc peut-on concevoir les rapports de cet ensemble avec la coxa ou article suivant de ladite patte ?

([1]) *Comptes rendus,* 203, 1936, p. 222.
([2]) *Studies on Arthropododa,* II, 1925.
([3]) *L'Écrevisse, Introduction à l'étude de la Zoologie,* 1880.

Pour s'en rendre compte, il faut examiner la manière dont le sternite se rattache à la précoxa ou pièce épimérale. Sa partie médiane se continue à droite et à gauche en une lame assez large qui, sur son bout externe, s'élargit un peu et se fusionne complètement avec la face interne de la portion saillante de la pièce épimérale. Par cette fusion, la précoxa se trouve ankylosée sur la pièce sternale, alors que partout ailleurs elle est mobile sur les parties avoisinantes; une large membrane la relie au sternite et sert d'attache à la coxa qui s'articule d'ailleurs, par un condyle, avec la partie restée solide de la précoxa. Cette partie, comme on sait, se prolonge et s'amplifie vers le haut pour donner attache à la pleurobranchie fonctionnelle qui est assez bien développée; un peu plus bas, vers la partie inférieure saillante et ciliée de l'article s'élève un léger tubercule dont le sommet arrondi est occupé par une membrane molle en forme de cicatrice.

Déjà signalée dans ma Note précédente, ladite cicatrice membraneuse semble avoir bien peu, jusqu'ici, retenu l'attention [1]; elle doit être pourtant de réelle importance, car on la trouve chez presque tous les représentants du groupe astacomorphe.

C'est dans la famille des Homaridés (*Homarina* de Huxley) que la cicatrice offre son plus notable développement. Ces Astacomorphes sont exclusivement marins et se distinguent des Astacomorphes d'eau douce par la fusion du sternite postérieur avec les sternites précédents. Chez le *Homarus vulgaris* Edw., qui porte des pleurobranchies fonctionnelles à la base des pattes des quatre dernières paires, la cicatrice saute aux yeux dès le premier abord; c'est un grand ovale membraneux situé à la surface même de l'article, assez loin au-dessous de l'attache de la pleurobranchie; il en est à peu près de même chez le *Homarus americanus* Edw. et chez notre langoustine ou *Nephrops norvegicus* L. Les autres Homaridés se rapprochent des précédents par leur appareil branchial, la cicatrice y est également fort nette, peut-être légèrement moins grande chez les espèces que j'ai passé en revue : l'*Enoplometopus pictus* A. M. Edw. des îles Sandwich, l'*E. occidentalis*

---

(1) A ma connaissance elle ne fut signalée que par Huxley dans son travail sur la classification et la distribution des Écrevisses (*Proc. Zool. Soc.*, 1878, p. 762, avec figure p. 760); dans notre *Astacus fluviatilis*, l'illustre auteur la figure à sa place et exactement la décrit comme « un espace ovale occupé par une portion souple et flexible de la cuticule »; il la figure sans la décrire, dans *Astacopsis franklinii*, mais ne s'y arrête pas davantage.

Rand. de l'île Maurice et dans un Crustacé abyssal, le *Nephropsis aculeatus* Smith.

Les Astacomorphes d'eau douce méritent d'être réunis en une seule famille, Astacidés (*Astacina* de Huxley), qui s'oppose à celle des Homaridés. Toutefois, ils se divisent en deux sections établies par Huxley, les *Potamobiens* tous propres à l'hémisphère boréal, les Parastaciens localisés dans l'autre hémisphère.

Les *Potamobiens* se rapprochent particulièrement des Homarides en ce sens que leurs podobranchies (branchies situées sur la coxa) sont toujours accompagnées d'une ample lamelle épipodiale, mais leurs affinités homariennes sont loin d'être les mêmes chez tous. Dans les *Astacus* ou Écrevisses proprement dites, il y a toujours une pleurobranchie fonctionnelle à la base des pattes postérieures et, sur les flancs à la base des trois paires précédentes, une pleurobranchie en simple filament, parfois réduite à sa cicatrice d'attache dans la plus antérieure de ces pattes. On sait que chez notre *Astacus fluviatilis* Fabr., la cicatrice, plutôt circulaire est située sur un léger tubercule au-dessous de la pleurobranchie. Dans l'*Astacus nigrescens*, espèce californienne qui paraît s'en éloigner le plus, la cicatrice occupe à peu près la même position mais devient un ovale allongé. Plus trace de pleurobranchies dans les *Cambarus*, Écrevisses localisées sur le continent américain du Nord, à l'Est des Montagnes Rocheuses. Les *Cambarus* présentent une variété extrême; dans le *C. affinis* Say, espèce qui se répand actuellement chez nous, je n'ai pas trouvé le moindre vestige de cicatrice, observation qu'il faut presque certainement étendre à toutes les autres espèces du genre.

Les *Parastaciens* s'éloignent des Potamobiens et des Homarides par la réduction souvent extrême de l'expansion épipodiale sur laquelle s'élèvent leurs podobranchies; mais toujours ils présentent une pleurobranchie fonctionnelle à la base des pattes postérieures ce qui les rapproche des *Astacus* et des Homarides. Chez tous, j'ai observé une cicatrice sur l'article précoxal de ces pattes. Dans une espèce américaine, le *Parastacus chilensis* Edw. qui possède quatre paires de pleurobranchies, la cicatrice est protégée par un rebord à bec saillant situé un peu au-dessous et en arrière de la pleurobranchie. Dans les espèces australiennes que j'ai étudiées, elle est en haut et près du bord de l'article, toujours sans tubercule; c'est une dépression irrégulière dans *Chœraps quinquecarinatus* Gray, une longue dépression courbe et parallèle au bord externe dans *Chœraps preissi* Erichs, un arc court situé près du bord supérieur dans *Parachœraps bicarinatus* Gray, une

sorte de pli assez large et peu apparent dans *Astacopsis serratus nobilis* Dana. L'*Astacopsis* à quatre paires de pleurobranchies fonctionnelles décrit (p. 114) et figuré (*fig.* 76) par Huxley, doit être fort voisin du précédent et sans doute, présenter une cicatrice. En tous cas, celle-ci existe, fort apparente, chez un Parastacien malgache, l'*Astacoides madagascariensis* A. M. Edw., où elle se trouve à peu de distance au-dessous et en arrière de la pleurobranchie unique possédée par cette espèce.

En somme, la cicatrice apparaît chez tous les Astacomorphes où existe un appareil pleurobranchial et, à très peu près, se développe dans la même mesure que cet appareil; par contre, il n'y en a pas un vestige chez les *Cambarus*, c'est-à-dire chez les seuls Astacomorphes où fait totalement défaut ledit appareil. Si l'on observe, d'autre part, qu'elle ressemble à la cicatrice que laisse, chez certains *Astacus*, l'atrophie du filament pleurobranchial antérieur, on doit conclure qu'elle est la trace persistante, sur la précoxa des pattes postérieures, d'une pleurobranchie atrophiée. D'ailleurs, la trace est particulièrement forte et nette chez les Homarides, c'est-à-dire chez les Astacomorphes marins qui, par quelques-unes de leurs formes disparues, ont servi de souche aux Astacomorphes d'eau douce.

Et cela nous ramène à l'origine du groupe et de l'appareil branchial des Astacomorphes, surtout des Homariens. On sait aujourd'hui que les Homariens, par l'intermédiaire des Dromiacés, furent la souche de tous les Crabes, mais il s'en faut qu'on soit également renseigné sur leur origine propre. Or, la cicatrice montre à l'évidence que les ancêtres des Astacomorphes, notamment des Homarides, possédaient deux pleurobranchies sur la précoxa des pattes de la dernière paire; la pleurobranchie supérieure qui a persisté fonctionnelle et une inférieure indiquée seulement par sa cicatrice. Mais cette cicatrice occupe la même place que les deux bourgeons qui, chez les larves de Pénéides étudiées par Claus [1], se trouvent sur les flancs du corps, à la base précoxale des pattes précédentes, et qui deviendront, chez l'adulte, des arthrobranchies, ainsi nommées parce qu'elles s'élèvent sur la partie devenue membraneuse et articulaire de cette base; un bourgeon supérieur, au surplus, donnant naissance à une pleurobranchie. La patte postérieure des Astacomorphes rappelle cet état des Pénéides, seulement la cicatrice, au contraire de ses homologues les deux bourgeons inférieurs, est restée pleurobranchiale sur la partie de l'article précoxal restée solide, elle n'a pas été prise dans la partie où cet article est devenu

(1) *Arbeit. zool. Institut Wien*, 6, 1885, fig. 24 et 25.

membraneux pour se rattacher au sternite et à l'article coxal. Dès lors, comme l'a pensé justement Hansen (p. 136), il faut tenir pleurobranchies et arthrobranchies comme issues les unes et les autres d'un article précoxal plus ou moins incorporé aux flancs chez les Crustacés décapodes.

Pour trouver une double formation épipodiale analogue à celle que l'on observe sur l'article précoxal des Homaridés et de la plupart des autres Astacomorphes, on doit descendre au plus bas dans la série carcinologique, à l'ordre des Branchiopodes Anostracés dont tous les représentants sont dépourvus du repli tégumentaire appelé carapace. Hansen a montré, en effet (Pl. I, *fig.* 2*a*), que le *Chirocephalus grubei* Dyb. développe deux lames épipodiales sur l'article précoxal de ses pattes, et il rappelle d'autre part (p. 27) que G. O. Sars a constaté une disposition semblable chez les *Polyartemia*. On peut donc penser que les ancêtres des Homarides avaient conservé et ont légué à leur descendance la duplicité proépipodiale qu'ils tenaient, directement ou indirectement, de la souche même des Crustacés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule de quadrature approchée de Tchebycheff.* Note [1] de M. **Serge Bernstein.**

Tchebycheff a proposé la formule de quadrature approchée

$$\int_0^1 f(x)\,dx = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} f(x_i), \tag{1}$$

en déterminant les valeurs x_i par la condition que celle-ci soit rigoureusement exacte pour un polynome quelconque de degré n. J'ai montré autrefois que toutes les valeurs x_i pour n assez grand ne peuvent alors être réelles [2]; ainsi, la formule de Tchebycheff devient inapplicable pour n suffisamment grand. Il est naturel de se demander quelle est la valeur maxima M_n des degrés des polynomes arbitraires pour lesquelles la formule (1) pourrait être rendue rigoureusement vraie par un choix convenable des points x_i du segment 01. Je voudrais indiquer ici l'*inégalité*

$$M_n < \pi\sqrt{2n} \tag{2}$$

(1) Séance du 30 novembre 1936.

(2) Je signalerai aussi une Note récente de M. Kuzmin (*Comptes rendus*, 202, 1936, p. 272).

valable pour toute valeur de $n > 0$ et résumer brièvement les points principaux de sa démonstration.

Théorème I. — *Soient* $\xi_1 < \xi_2 < \ldots < \xi_m$ *les racines du polynome* $P_m(x)$ *de degré* m *de Legendre relatif au segment* 01; *si* $M_n \geqq 2m-1$, *on a*

$$(3) \qquad S(\xi_1) < \frac{n\pi}{2m}\sin\frac{\pi}{m+\frac{1}{2}},$$

où $S(\xi)$ *est le nombre de valeurs* $x_i \leqq \xi$.

Théorème II. — *Si une formule de la forme*

$$\int_0^1 f(x)\,dx = \sum_{i=1}^{n} q_i f(x_i),$$

où $q_i \geqq 0$, *est exacte pour tous les polynomes de degré* $2m-1$, *chaque intervalle* $(0, \xi_1)$, (ξ_1, ξ_2), $\ldots$, (ξ_k, ξ_{k+1}), $\ldots$, $(\xi_m, 1)$ *contient au moins un des points* x_i.

En combinant ces deux propositions, on voit immédiatement que

$$(4) \qquad 1 < \frac{n\pi}{2m}\sin\frac{2\pi}{2m+1} < \frac{n\pi^2}{m(2m+1)} \qquad (M_n \geqq 2m-1),$$

d'où $(M_n+1)^2 < 2n\pi^2$, si M_n est impair.

Observons que, dans le cas de Tchebycheff, où $M_n \geqq n$, l'inégalité (2) se réduit à

$$(2\ bis) \qquad n < \pi\sqrt{2n},$$

ce qui montre que la *formule proposée par Tchebycheff est inadmissible à partir de* $n \geqq 20$; d'ailleurs, en utilisant l'inégalité (4) sous sa forme plus précise et en tenant compte du fait qu'actuellement M_n doit être *impair* $(M_n = n+1)$ même dans le cas, où n est pair, on voit que les valeurs $n > 15$ sont également inacceptables.

De plus, en calculant directement les abscisses de Tchebycheff pour $n \geqq 15$, on vérifie qu'elles ne sont pas toutes réelles à partir de $n > 9$ (et pour $n = 8$).

Dans une prochaine Note nous nous occuperons de la détermination d'une limite *inférieure* de M_n et du problème analogue concernant les abscisses équidistantes.

M. **P. Portier** fait hommage à l'Académie des *Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht*, par Albert Ier, prince souverain de

Monaco : Fascicule XCII. *Méduses provenant des Campagnes du Prince Albert Ier de Monaco*, par Gilbert Ranson. Fascicule XCIII. *Siphonophores Calycophorides* (suite) et *Physophorides provenant des Campagnes du Prince Albert Ier de Monaco*, par Eugène Leloup. Fascicule XCIV. *Documents sur les Cétacés et Pinnipèdes provenant des Campagnes du Prince Albert Ier de Monaco*, réunis par Jules Richard. Fascicule XCV. *Recherches sur la toxine des Cœlentérés et les phénomènes d'anaphylaxie*, par Ch. Richet et P. Portier.

M. **F. Mesnil** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie de la quatrième édition du livre de notre regretté confrère A. Calmette, intitulé *L'infection bacillaire et la tuberculose chez l'homme et chez les animaux. Étude biologique et expérimentale ; vaccination préventive.*

La première édition, née juste après la guerre, produit du labeur de notre confrère, enfermé dans Lille, a dû être rapidement suivie de deux autres, tant son succès avait été grand. Au moment de sa mort, Calmette songeait à une nouvelle édition qu'il n'a pu réaliser. Ses dévoués collaborateurs A. Boquet et L. Nègre, chefs de service à l'Institut Pasteur, ont assumé la tâche à laquelle ils étaient admirablement préparés, de remplacer leur maître, et c'est à eux que nous devons le livre que je présente à l'Académie.

M. **E.-L. Bouvier** fait hommage à l'Académie de la troisième et dernière partie : *Section des Automérinées* de son *Étude des Saturnioïdes normaux, famille des Hémileucidés.*

M. **Th. H. Morgan**, par l'organe de M. **Maurice Caullery**, fait hommage à l'Académie de son ouvrage intitulé : *Embryologie et Génétique*, traduit de l'anglais par Jean Rostand.

NOMINATIONS.

M. **A. Lacroix** est désigné pour représenter l'Académie au Comité Supérieur Scientifique de l'*Institut Français d'Afrique Noire.*

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre non résidant en remplacement de M. *Ch. Nicolle* décédé.

Le nombre de votants étant 49,

M. Edmond Sergent obtient	....	40	suffrages
M. René Maire	»	5	»
M. Émile Cotton	»	2	»
M. Pol Bouin	»	1	»
M. Alexis Carrel	»	1	»

M. **Edmond Sergent**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

M. **Georges Giraud** est élu Correspondant pour la Section de Géométrie par 39 suffrages contre 2 à M. *Louis Antoine* et 1 à M. *Adolphe Buhl*.

Il y a 1 bulletin blanc.

M. **Albert Thuloup** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique par 39 suffrages contre 2 à M. *Robert d'Adhémar*, 1 à M. *Georges Bouligand* et 1 à M. *Jean Le Roux*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Chimie nucléaire du Collège de France, pour la première ligne M. *Frédéric Joliot* obtient 36 suffrages contre 2 à M. *Pierre Savel*.

Il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne M. *Pierre Savel* obtient 30 suffrages. Il y a 3 bulletins blancs.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne............. M. **Frédéric Joliot**.
En seconde ligne.............. M. **Pierre Savel**.

CORRESPONDANCE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la convergence de la médiane des n premiers résultats d'une suite infinie d'épreuves indépendantes.* Note de M. **Jean-André Ville**, présentée par M. Émile Borel.

Soit une variable aléatoire X, de fonction des probabilités totales $F(x)$. Supposons que l'on procède à une infinité dénombrable d'épreuves indépendantes tendant à déterminer X, et soit

$$X_1, \quad X_2, \quad \ldots, \quad X_n, \quad \ldots$$

la suite des résultats obtenus.

Il est connu que l'on peut calculer à partir de la suite des X_i supposée donnée, certaines quantités qui coïncident presque certainement avec certaines constantes attachées à la fonction $F(x)$. En particulier, M. Kolmogoroff a démontré [1] que, si la variable aléatoire X admet une valeur moyenne bien déterminée $\overline{X}$, la suite des moyennes des résultats

$$U_n = \frac{X_1 + X_2 + \ldots + X_n}{n} \qquad (n = 1, 2, \ldots, p, \ldots)$$

converge presque certainement vers $\overline{X}$.

Le but de cette Note est de montrer qu'un résultat analogue est vrai pour la médiane. Prenons d'abord un cas particulier : *Si la variable aléatoire* X *admet une valeur médiane unique m, la suite des valeurs médianes des* $2n+1$ *premières valeurs* $X_1, X_2, \ldots, X_{2n+1}$ *de* X *converge presque certainement vers la valeur m quand n croît infiniment.*

Le principe de la démonstration consiste à définir une infinité dénom-

---

(1) Voir par exemple l'ouvrage de M. Maurice Fréchet, *Recherches théoriques modernes sur la théorie des probabilités*, Livre I, p. 257 (*Traité du Calcul des Probabilités et de ses applications* de M. Émile Borel, t. I, fasc. III).

brable d'événements tels que la non-convergence de la médiane des $2n+1$ premières valeurs de X vers m entraîne la non-convergence de la fréquence d'un au moins de ces événements vers la probabilité correspondante.

Du point de vue envisagé par M. Kolmogoroff, il y a donc équivalence entre la considération de la médiane ou la considération de la moyenne. On peut même généraliser le théorème sur la médiane de manière à s'affranchir de toute hypothèse quelle qu'elle soit sur la fonction des probabilités totales $F(x)$. Nous avons en effet démontré la proposition :

Soient une variable aléatoire X de fonction des probabilités totales $F(x)$ et α un nombre compris entre 0 et 1 ; considérons les nombres (finis ou infinis, mais toujours bien définis)

$$a = \text{borne supérieure des } x \text{ tels que } F(x) < \alpha;$$
$$b = \text{borne inférieure des } x \text{ tels que } F(x) > \alpha.$$

Répétons indéfiniment l'épreuve qui détermine la valeur de X, les épreuves successives étant indépendantes, soit

$$X_1, \quad X_2, \quad \ldots, \quad X_n, \quad \ldots$$

la suite des valeurs obtenues. Pour tout entier n, rangeons les n valeurs

$$X_1, \quad X_2, \quad \ldots, \quad X_n$$

par ordre de grandeur non décroissante. Soit

$$X_1^{(n)}, \quad X_2^{(n)}, \quad \ldots, \quad X_n^{(n)}$$

la suite ainsi obtenue.

α_n/n désignant la valeur approchée à $1/n$ près par défaut ([1]) de α, posons $Y_n = X_{\alpha_n}^{(n)}$.

Dans ces conditions,

La probabilité pour que l'on ait à la fois

$$\underline{\lim}_{n=\infty} Y_n = a \qquad \text{et} \qquad \overline{\lim}_{n=\infty} Y_n = b$$

est égale à un.

([1]) La conclusion subsiste si l'on prend la valeur approchée par excès.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les limites d'une fonction en un point.* Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Émile Borel.

A chaque point M de l'espace euclidien à n dimensions (E), faisons correspondre un ensemble $\mathcal{F}(M)$ d'éléments $\mathcal{M}$ d'un espace ($\mathcal{E}$) où l'accumulation peut être définie par l'intermédiaire d'une famille dénombrable de voisinages (¹) satisfaisant à l'axiome suivant : deux voisinages d'un même élément ont en commun tout un voisinage de cet élément. Nous dirons d'un élément $\mathcal{M}_0$ de ($\mathcal{E}$) qu'il est limite d'éléments $\mathcal{M}$ de $\mathcal{F}(M)$ quand M tend vers un point M_0 de (E) s'il existe une suite de points M_ν, tendant vers M_0 mais distincts de lui, tels qu'à tout voisinage de $\mathcal{M}_0$ corresponde un rang à partir duquel $\mathcal{F}(M_\nu)$ a un élément au moins dans ce voisinage.

Nous nous proposons de montrer qu'en général, la répartition dans (E), au voisinage d'un de ses points M, des suites $\{M_\nu\}$ correspondant à des limites de $\mathcal{F}$ en M n'est pas arbitraire. Pour la répartition en direction, considérons, pour une limite $\mathcal{M}$ en un point M, le faisceau $\Phi(M, \mathcal{M})$ des positions limites des demi-droites MM_ν pour toutes les suites $\{M_\nu\}$ conduisant à $\mathcal{M}$. Par une extension convenable de résultats antérieurs (²), on a ce

Théorème. — *Sauf peut-être en des points* M *doublement rares pour la dimension p* (³), *pour toutes les limites* $\mathcal{M}$ *pour chacune desquelles existe une variété linéaire à n — p dimensions passant par* M, *étrangère à la partie bilatérale* (⁴) *du faisceau* $\Phi(M, \mathcal{M})$, *cette partie bilatérale se réduit à une même variété linéaire à p dimensions* L *et toute demi-variété linéaire ouverte à p + 1 dimensions limitée à* L *est étrangère à l'un des* Φ *correspondants dès qu'il en est ainsi d'une seule de ses demi-droites.*

Prenons les limites pour chacune desquelles toutes ces demi-variétés sont étrangères à Φ (qui se réduit alors à L) : la distance à L des points M_ν de toute suite correspondante est, par rapport à la distance MM_ν, un infiniment petit d'ordre supérieur à 1; ou encore, toutes les variétés analytiques régulières à p dimensions passant par M et sur lesquelles l'une quelconque

---

(¹) Espace parfaitement séparable au sens de M. Maurice Fréchet.

(²) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1403.

(³) C'est-à-dire dont l'ensemble 1° est de mesure p-dimentionnelle nulle, 2° se compose d'une infinité dénombrable d'ensembles, chacun d'eux étant situé sur une variété élémentaire à p dimensions et non dense sur elle.

(⁴) C'est-à-dire au faisceau des droites appartenant bilatéralement à Φ.

de ces limites est atteinte ont en commun leur élément de contact du premier ordre. Pour passer aux ordres suivants, on a le

THÉORÈME. — *Sauf peut-être en des points* M *doublement rares pour la dimension* p (voir ci-dessus), *pour toutes les limites* $\mathfrak{M}$ *pour chacune desquelles existe un demi-cône* Γ *de sommet* M *à l'intérieur duquel les points* M_i *de toute suite conduisant à* $\mathfrak{M}$ *sont à une distance d'une variété analytique régulière à* p *dimensions passant par* M *et dont une demi-tangente est intérieure à* Γ, *qui est infiniment petite d'ordre au moins égal à* k *par rapport à* MM_i, *il existe une même variété analytique régulière à* p *dimensions* (*définie à un contact près d'ordre* k) *dont la distance aux points* M_i *de toute suite correspondant à l'une quelconque des limites* $\mathfrak{M}$ *est infiniment petite d'ordre supérieur à* k *par rapport à* MM_i; *ou encore, toutes les variétés analytiques régulières à* p *dimensions sur lesquelles est atteinte en* M *l'une quelconque des limites* $\mathfrak{M}$ *ont en commun leur élément de contact d'ordre* k.

Dans ce passage de l'ordre $k-1$ à l'ordre k, la condition qu'à l'intérieur d'un demi-cône, la distance à une variété est infiniment petite d'ordre au moins égal à k et non pas seulement d'ordre supérieur à $k-1$ est importante. C'est par erreur que j'ai cru pouvoir l'omettre dans ma Note précédente [1] : *les résultats y sont trop généraux pour être exacts mais ils le deviennent avec cette restriction.*

En prenant pour $\mathcal{F}(M)$ la fonction caractéristique d'un ensemble de (E), dont on ne considère que la limite 1, le théorème précédent nous donne l'énoncé par lequel il convient de remplacer celui qui porte sur les éléments de contact d'un ensemble euclidien. En particulier, sauf exception doublement rare linéairement, en un point M où un ensemble euclidien à trois dimensions E admet une tangente unique T, il admet un cercle osculateur dès qu'existe un demi-cône ouvert de sommet M, contenant l'une des deux demi-tangentes, à l'intérieur duquel les points de E ne conduisent pas à un cercle de rayon nul comme limite de cercle passant par l'un d'eux et tangent à T en M. De même, sauf exception doublement rare superficiellement, en un point M où E admet un plan tangent P, il admet l'élément de contact du second ordre d'une quadrique dès qu'existe un demi-cône ouvert de sommet M, contenant une demi-droite de P, à l'intérieur duquel les points de E ne conduisent pas à une sphère de rayon nul comme limite de sphère passant par l'un d'eux et tangente à P en M.

Quant à l'énoncé sur les différentielles successives d'une fonction, il convient de le remplacer par le suivant :

---

[1] *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 909.

Théorème. — *Sauf peut-être en des points m dont l'ensemble dans l'espace* (*e*) *des variables est de mesure nulle et de première catégorie, une fonction réelle de variables réelles f*(*m*) *admet une différentielle d'ordre k dès qu'existe dans* (*e*) *un demi-cône de sommet m à l'intérieur duquel f admet en m une différentielle d'ordre k* — 1 *dont la différence avec f, par rapport à la distance à m, est infiniment petite d'ordre au moins égal à k* (*et non pas seulement d'ordre supérieur à k* — 1 *comme c'est la définition*).

Grâce aux relations de Cauchy, satisfaites dès qu'existe la différentielle première, *le théorème est valable pour les fonctions complexes de variables complexes*, les différentielles étant des polynomes par rapport aux accroissements des variables complexes et (*e*) l'espace cartésien réel obtenu en dédoublant ces variables. Ainsi, par ce cas très particulier du théorème sur la manière dont sont atteintes, en un point de l'espace euclidien, les limites d'une fonction abstraite de ce point, se trouve étendue aux fonctions arbitraires de plusieurs variables complexes et doublée d'une exception topologique, l'exception métrique donnée par M. Arnaud Denjoy pour les fonctions continues d'une variable réelle dans son récent Mémoire sur l'intégration des coefficients différentiels d'ordre supérieur [1].

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés caractérisant la mesurabilité des fonctions multiformes et uniformes des variables réelles.* Note de M. **Alex. Froda**, présentée par M. Émile Borel.

I. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction uniforme, finie ou non* $f(P)$ *à n variables réelles, définie dans un intervalle* Δ_n *soit mesurable, c'est que tout ensemble mesurable* M *et de mesure non nulle de* Δ_n *possède un sous-ensemble parfait* π *de mesure non nulle, tel que l'oscillation de* $f(P)$ *sur* π *en chaque point de* π, *soit inférieure à une constante positive* η [2].

Supposons en effet par absurde, $f(P)$ non mesurable. Il existe un γ, tel que $E = E[f < \gamma]$ soit non mesurable, en même temps que $E'' = cE$, complémentaire de E en Δ_n. On prouve l'existence d'un $\gamma' < \gamma$ tel que,

---

[1] A. Denjoy, *Fundamenta Mathematicæ*, 25, 1935, p. 293.

[2] Il y a un théorème de M. N. Lusin, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 1688, donnant une autre condition de mesurabilité pour les fonctions finies. Dans cette classe il y a évidemment équivalence de résultats, mais pour passer directement de la condition suffisante ci-dessus à celle de M. Lusin, on doit faire appel au transfini.

si $E' = E[f < \gamma']$ l'on ait $m_e E' + m_e E'' > \text{mes}\,\Delta_n$. Prenons un $\eta < \gamma - \gamma'$ et $\eta > 0$. Soient G' et G'' mesurables, tels que $G' > E'$, $G'' > E''$, $\text{mes}\,G' = m_e E'$, $\text{mes}\,G'' = m_e E''$. On pose $M = G'G''$, il y a $\text{mes}\,M > 0$ et si π est parfait, tel que $\pi \leqq M$, l'oscillation de $f(P)$, en tout point de π, sur π, dépasse η, ce qui prouve la condition suffisante.

La condition nécessaire résulte directement de l'égalité $M = \Sigma ME_k$, où $E_k = E[\alpha_k \leqq f < \alpha_{k+1}]$ et $(\alpha_{k+1} - \alpha_k) > \eta > 0$ $(k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$. De $\text{mes}\,M > 0$ et de la mesurabilité de $f(P)$, il résulte l'existence d'un ME_k, donc d'un π tel que $\text{mes}\,\pi > 0$ et que l'oscillation de $f(P)$ sur π soit inférieure à η. C. Q. F. D.

Convenons d'appeler une fonction multiforme $f(P)$ à n variables réelles, *non-mesurable au sens fort*, lorsque l'un au moins des ensembles $E[\alpha < f_0(P) < \beta]$ est non-mesurable, où $f_0(P)$ désigne l'une au moins des valeurs que prend $f(P)$ au point P.

Définissons en général par $d(E_1, E_2)$ *la distance entre deux ensembles* E_1 *et* E_2, comme la borne supérieure des distances d'un point P_1 (respectivement P_2) d'un de ces ensembles E_1 (respectivement E_2) à l'autre, c'est-à-dire à E_2 (respectivement E_1). Si Γ' et Γ'' désignent les ensembles des valeurs que $f(P)$ prend en deux points quelconques P' et P'' de l'ensemble parfait π de δ_n, voisinage d'un point $\mathfrak{P}$ de π, on définit l'oscillation de $f(P)$ sur π au point $\mathfrak{P}$ par $\omega[f, \pi, \mathfrak{P}] = \text{borne inf}\, d(\Gamma', \Gamma'')$.

II. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction multiforme $f(P)$ bornée, définie dans un intervalle Δ_n, soit non-mesurable au sens fort, c'est qu'elle possède sur tout ensemble parfait π de mesure non-nulle, appartenant à un certain ensemble* M, *mesurable et de mesure non-nulle, un point $\mathfrak{P}$, où l'oscillation de $f(P)$ sur π soit supérieure à une certaine constante positive η.*

C'est la proposition contraire de I, dans la classe des fonctions uniformes et bornées. Une différence essentielle, dans la démonstration, n'est à signaler que pour la condition suffisante. On divise l'intervalle (a, b), contenant les valeurs de $f(P)$ en Δ_n, en un nombre *fini* d'intervalles $\delta_k = (\alpha_k, \alpha_{k+1})$, $k = 1, 2, \ldots, p$, tels que $\text{mes}\,\delta_k < 1/2\eta$. On pose

$$E_k = E\left[\alpha_k - \frac{1}{4}\eta < f_0(P) < \alpha_{k+1} + \frac{1}{4}\eta\right]$$

le complémentaire de E_k en Δ_n, soit cE_k. En désignant par G_j chaque terme obtenu en effectuant le produit $(E_1 + cE_1)(E_2 + cE_2)\ldots(E_p + cE_p)$, il existe au moins un MG_j de mesure non nulle et soit π parfait, contenu en

ce MG_j et tel que mes $\pi > 0$. Si P' et P'' sont deux points quelconques de π, il existe deux valeurs $f_0(P')$ et $f_0(P'')$ contenues en $[\alpha_k - 1/4\eta, \alpha_{k+1} + 1/4\eta]$, donc *a fortiori* $d(\Gamma', \Gamma'') \leqq \eta$ et $\omega[f, \pi, \mathfrak{P}] \leqq \eta$, en tout point $\mathfrak{P}$ de π.

Remarquons que la condition nécessaire subsiste, lorsque $f(P)$ est finie ou non. Au contraire, on peut montrer à l'aide d'un exemple qu'une fonction multiforme, même finie, mais non bornée, peut être en même temps *mesurable au sens fort* ([1]), c'est-à-dire telle que chaque $E[\alpha \leqq f_0(P) \leqq \beta]$, où $\alpha \leqq \beta$, soit mesurable, et que l'on ait tout de même en chaque point $\mathfrak{P}$ et par rapport à tout ensemble parfait π le contenant, $\omega[f, \pi, \mathfrak{P}] > \eta > 0$.

MÉCANIQUE. — *Sur certaines classes de réducteurs d'oscillations des arbres de machines.* Note ([2]) de M. **Bernard Salomon**, présentée par M. Émile Jouguet.

1. *Réducteurs d'oscillations et analogies électromécaniques.* — Nous avons indiqué ([3]), dans le cadre des analogies électromécaniques, diverses propriétés du gyroscope, dans lesquelles des facteurs corrélatifs de facteurs classiques de l'électrotechnique jouent un rôle essentiel. Il en sera de même ici, pour celles de certains réducteurs dynamiques (R), que nous avons appliqués à des types variés de machines, soit pour réduire des vibrations, et, notamment des oscillations de torsion, soit pour améliorer leur régularité de vitesse, quand les arbres se comportent comme pratiquement rigides et dénués d'oscillations de torsion. *Il est utile de considérer, d'abord, ce dernier cas, qui sera l'objet de la présente Note.*

2. *Réducteurs dynamiques et amortisseurs à friction.* — On connaît depuis longtemps des systèmes à masses auxiliaires mobiles, soumises aux forces centrifuges, et éventuellement à l'action de ressorts (réducteurs dynamiques), ou *couplées* par le seul frottement avec l'arbre de machine (amortisseurs à friction). Nous avons étudié divers systèmes (R) de masses mobiles rappelées, sans intervention de ressorts, par les forces centrifuges, et oscillant avec des frottements aussi faibles que possible ([4]), les caractéristiques géométriques et dynamiques réalisant, compte tenu du couple perturbateur correspondant, une certaine condition d'*accord*.

([1]) Ce qui entraîne aussi la mesurabilité de chaque $E[\alpha < f_0(P) < \beta]$.

([2]) Séance du 30 novembre 1936.

([3]) *Comptes rendus*, **176**, 1923, p. 661; **186**, 1928, p. 358; **189**, 1929, p. 354.

([4]) Au moins, en général.

Cet *accord* implique une valeur optima pour le *module de résonance* ε, défini plus loin. Les figures 1 et 2 concernent des formes particulières de masses complètement libres sur leurs chemins de guidage. Celle de la figure 1 a été appliquée à des moteurs de types divers et à des compresseurs. Celle de la figure 2 à des moteurs d'automobile. Les masses m, m_1, m_2 oscillent, sous l'action du couple perturbateur auquel elles correspondent respectivement, en roulant sur des chemins cylindriques C, convexes (*fig.* 1) (où ce sont de simples axes) ou concaves (*fig.* 2).

3. *Diagrammes des accélérations angulaires. Facteurs caractéristiques.* — Les équations du régime permanent, au deuxième ordre près en θ (angle d'écart d'une masse) sont parallèles à celles d'un système électrique à

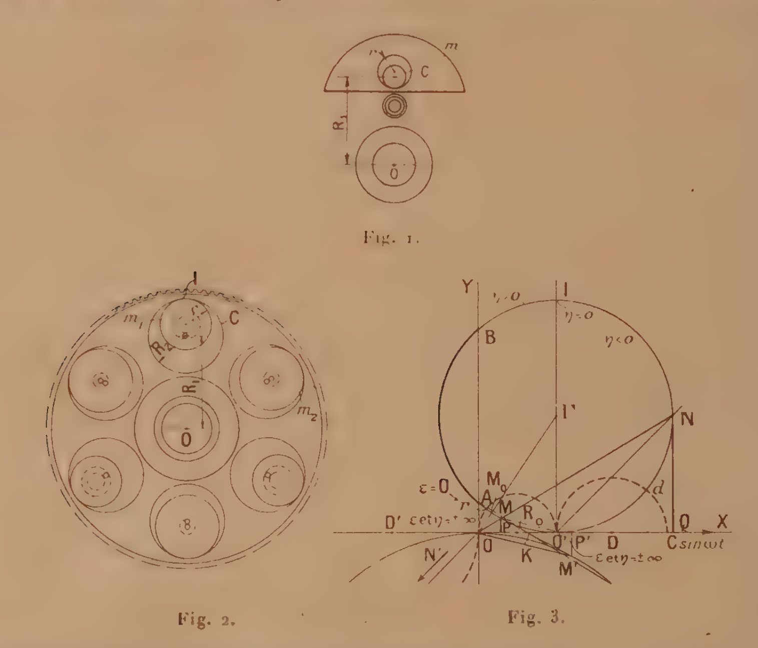


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

secondaire résonnant couplé par induction mutuelle avec le primaire (couple de frottement sur les masses supposé de la forme $-R_2\theta'$); α'' étant l'accélération angulaire primaire (celle de l'arbre) et $C\sin\omega t$ le couple perturbateur, elles sont de la forme

$$\lambda_1\alpha'' + \mu\theta'' = C\sin\omega t,$$
$$\mu\alpha'' - \varepsilon\lambda_2\theta'' + R_2\theta' = 0.$$

Les facteurs caractéristiques sont : le coefficient de couplage $\mu^2/\lambda_1\lambda_2$.

que nous poserons égal à $1-\sigma$ (σ analogue au *coefficient de dispersion*), le module de résonance : $\varepsilon = 1/\gamma\lambda_2\omega^2 - 1$ ($1/\gamma$ correspondant à $1/C$ de l'électrotechnique), $\eta = \varepsilon + 1 - \sigma$, et $\tang \beta = \lambda_2 \omega / R_2$.

Les masses mobiles modifient, en fonction de ε, l'impédance mécanique du système. Le cercle Γ (*fig.* 3) est, en fonction de ε, le diagramme de α''.

Le point O' ($\overline{OO'} = C/\lambda_1$) correspond au cas d'un rotor *ordinaire* de même moment d'inertie total λ_1 ; $|\alpha''|$ est minimum en M_0 sur $O\Gamma$, pour une valeur positive de ε, généralement très faible, et $|\alpha''|$ peut être alors très inférieure à $\overline{OO'}$. L'abscisse de l'affixe M peut être négative pour un couple de viscosité suffisamment faible ($\tang\beta \geqq 2/1-\sigma$).

4. *Faisceau des cercles* $\Gamma(R_2)$ *et cercles orthogonaux lieux des points :* $\varepsilon = \text{const.}$ — Le diamètre $(1-\sigma)\tang\beta\, C/\lambda_1$ de Γ varie avec R_2 (coefficient du couple de viscosité) pour ω donné. L'affixe de $\bar{\alpha}''$, pour ε donné, décrit le demi-cercle [orthogonal aux cercles $\Gamma(R_2)$] passant en O' et au point ($\varepsilon/\eta . C/\lambda_1$, O).

En particulier, le lieu des points : $\varepsilon = 0$ (*résonance*) *est le demi-cercle de diamètre* OO'.

5. *Cas des amortisseurs à viscosité* (¹) (*sans rappel*). — C'est le cas *très particulier* de $\varepsilon = -1$. Le lieu est un demi-cercle D *situé à droite de* O' et passant par le point ($1/\sigma . C/\lambda_1$, O).

6. *Réducteurs* (R) *et autres réducteurs dynamiques.* — Des diagrammes analogues correspondent à de nombreux réducteurs, y compris certains réducteurs à ressorts; mais, pour ces derniers, ε dépend de ω. En l'absence de ressorts, au contraire, ε dépend de ω/Ω (Ω, vitesse angulaire de l'arbre) souvent constant dans les applications; ε devient indépendant de Ω, propriété précieuse. Pour $R_2 = 0$, Γ dégénère en Ox; $\varepsilon = 0$ donne évidemment $\alpha'' = 0$.

7. *Diagrammes secondaires.* — Aux cercles précédents, correspondent, pour θ'', des cercles homothétiques, avec centre K et rapport $-\lambda_1/\mu$.

(¹) En fait, ces amortisseurs ne se montent pas sur arbres rigides, mais nous nous plaçons ici à un point de vue général.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le rapport λ/h des tourbillons en bandes longitudinales.* Note de M. **Douchan Avsec**, présentée par M. Henri Villat.

On désigne, suivant la notation de H. Bénard, par λ la largeur totale de deux rouleaux jumeaux, formant un seul tourbillon en bandes, et par h l'épaisseur des rouleaux, déterminée par l'épaisseur de la couche de fluide au sein de laquelle ils prennent naissance.

Ce qui nous intéresse tout d'abord, c'est la valeur du rapport λ/h. D'après la théorie de Lord Rayleigh ce rapport serait égal à 2 en première approximation, et cela pour n'importe quel fluide et pour n'importe quelle épaisseur.

Les résultats expérimentaux sont assez différents. T. Terada et ses élèves (1) ont expérimenté avec de l'alcool, dont la surface se refroidissait par simple évaporation, et avec de l'eau, chauffée par en dessous. Ces expériences ont montré les deux faits suivants :

1° Le rapport λ/h varie avec l'épaissaur de la lame liquide;

2° Le rapport λ/h dépend de la nature physique du fluide en jeu.

Nous avons entrepris un travail analogue pour le cas de l'air (2), en faisant varier l'épaisseur de la lame de 1 à 5cm (3). Dans ces conditions, nous avons trouvé les résultats suivants :

1° le rapport λ/h est toujours supérieur à 2;

2° il y a une tendance nette à l'augmentation de ce rapport quand l'épaisseur h va en croissant : donc les rouleaux s'aplatissent de plus en plus;

3° le nombre de rouleaux longitudinaux est toujours pair; quand il y en a, en apparence, un nombre impair, on peut toujours découvrir l'apparition d'un rouleau complémentaire, soit la disparition d'un rouleau superflu;

4° le nombre de rouleaux possibles, pour une largeur donnée du canal, est indépendant de la différence des températures des deux plaques limitantes (à condition que cette différence dépasse la valeur minima, néces-

(1) *Rep. Aer. Inst.*, Tôkyô, 3, 1928, p. 3-16.

(2) Comme indicateur des formations tourbillonnaires nous avons utilisé la fumée de tabac.

(3) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 532.

saire à la formation tourbillonnaire, et ne dépasse pas une autre valeur à partir de laquelle un mouvement tourbillonnaire désorganisé vient remplacer le mouvement organisé);

5° le nombre de rouleaux variait d'une expérience à l'autre, par conséquant le rapport λ/h variait également. On peut donner à ce sujet des précisions intéressantes.

On a répété la même expérience, dans les mêmes conditions, 5 à 10 fois. On pouvait observer que le nombre des rouleaux n'était pas toujours le même, mais chaque formation, une fois établie, persistait indéfiniment: donc chacune de ces formations était complètement *stable*.

C'est un fait qui n'est pas d'accord avec la théorie de Lord Rayleigh, qui ne prévoyait qu'une seule solution. Au contraire, les expériences sont en pleine concordance avec les résultats théoriques de P. Vernotte [1], d'après lequel des solutions multiples sont possibles.

Nous avons cherché pourquoi l'on obtient, dans des conditions identiques, un nombre variable de rouleaux. Il semble que l'on doit faire intervenir le rôle des perturbations initiales, dues au hasard. Il a fallu éviter ces perturbations accidentelles en provoquant artificiellement des perturbations régulières.

Pour assurer un nombre imposé de rouleaux, il a suffi de diviser la couche gazeuse à son entrée dans la chambre d'expériences en tranches parallèles, à l'aide d'un distributeur, confectionné en carton. Chaque compartiment du distributeur (n'ayant d'ailleurs qu'une longueur de 12^{cm} sur une longueur totale de 130^{cm} du canal) déterminait l'origine de *deux* rouleaux jumeaux constituant *un* tourbillon en bandes.

Dans ces conditions, les rouleaux deviennent extrêmement réguliers et, de plus, on peut imposer leur nombre arbitrairement, au moins entre certaines limites : doubler ce nombre ne présente aucune difficulté.

Plus tard nous avons trouvé qu'il suffisait de placer à l'entrée du canal des obstacles solides très petits pour assurer la régularité et déterminer le nombre de rouleaux. Dans le cas de l'épaisseur de 40^{mm}, on a placé à l'entrée dans le canal des petits isolateurs en porcelaine (diamètre 10^{mm}; hauteur 10^{mm}) : de suite des bandes régulières se sont formées, la largeur de deux rouleaux jumeaux λ étant imposée par l'intervalle de deux isolateurs consécutifs. En arrière de chaque obstacle se forme une sorte de sillage, marqué par les crêtes blanches de la fumée de tabac. Ces crêtes se

---

(1) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 43.

propagent tout le long du canal et déterminent les parois de séparation entre deux tourbillons en bandes contigus. Le mécanisme du développement est identique à celui qui a été décrit dans une Note précédente (¹). Ainsi, on a pu obtenir des rapports λ/h variant de 1,35 à 5. Il faut remarquer que les formations correspondant aux valeurs extrêmes 1,35 et 5 sont peu stables : une petite perturbation accidentelle en aval du canal peut provoquer suivant le cas, soit la diminution, soit l'augmentation du nombre des rouleaux.

En résumé, on peut admettre que le canal peut se diviser en un nombre quelconque de rouleaux. Chacune de ces formations est bien stable, mais elles n'ont pas le même degré de stabilité. Il est très probable que la formation la plus stable sera la plus fréquente, les autres étant menacées d'être détruites par les moindres perturbations accidentelles.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Importance du nombre de Reynolds dans les essais sur petits modèles.* Note (²) de M. **Jean Labat**, présentée par M. Henri Villat.

Je me suis proposé de voir, sur divers profils d'ailes, si le champ aérodynamique autour de ces profils évolue avec le nombre de Reynolds, R, et, dans l'affirmative, de préciser pour quelles valeurs de R peuvent se rencontrer des régimes *critiques*, c'est-à-dire présentant une variation brutale dans la forme des lignes de courant.

1. J'ai donc chronophotographié, au moyen de particules d'Al en suspension dans un courant d'eau, l'écoulement autour d'un profil mince à intrados plat (P.Z.L-D.J3), d'un profil à double courbure (Abrial 3), et de deux profils épais biconvexes (mâts fuselés n^{os} P.S. 438 et P.S. 439).

Pour tous ces profils, l'évolution générale du champ a la même allure : on observe, chez tous, pour une valeur du nombre de Reynolds voisine de 100000 un régime critique.

Quand R, augmentant, passe par la valeur critique :

a. La largeur du sillage diminue et le point d'arrêt A', pour les incidences positives, s'éloigne du bord d'attaque, entraînant une modification de la courbure des lignes de courant tant sur l'intrados que sur l'extrados.

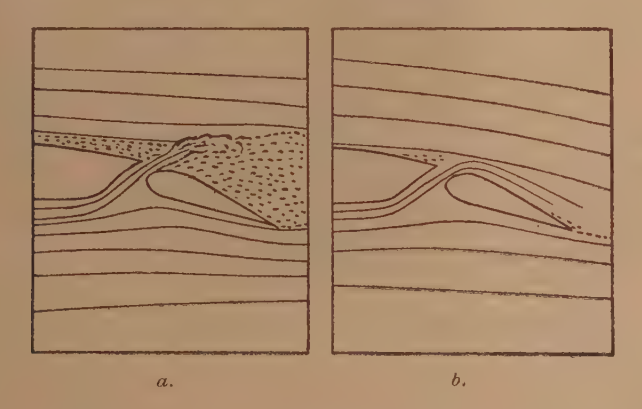
(¹) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 556.

(²) Séance du 7 décembre 1936.

b. L'incidence entraînant le décollement à proximité immédiate du bord d'attaque et correspondant, par suite, au C_z maximum augmente de 5° environ.

2. Soit maintenant un profil Bréguet (R. 135/A) avec aileron à fente. L'aileron étant abattu de 20°, calons le profil à l'incidence de 4°, et opérons avec différentes valeurs de R.

Si R est inférieur à 150000 environ, il jaillit de la fente, entre l'aile et l'aileron, un jet qui s'écarte nettement de l'extrados. Ce jet brise le courant général et provoque sur presque tout l'extrados l'apparition d'un large sillage dont la partie amont est au voisinage immédiat du bord d'attaque de l'aile (schéma *a*). Pour les faibles valeurs du nombre de Reynolds, l'aileron à fente est donc nettement hyposustentateur.



a. *b*.

Quand R dépasse 150000 le courant général d'extrados rabat, sur l'aileron, le jet qui aspire dès lors les sillages qui pourraient s'amorcer sur l'extrados; le courant général contourne exactement celui-ci (schéma *b*); pour les fortes valeurs du nombre de Reynolds le dispositif est hypersustentateur.

Il s'agit bien, dans ce phénomène, d'un effet de jet aspirateur; si, en effet, en conservant la même courbure générale, on réduit la largeur de la fente entre l'aileron et le corps de l'aile, il arrive un moment où, l'aspiration cessant, un sillage s'établit sur l'extrados où il débute au voisinage immédiat du maître-couple.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la structure de l'écoulement général autour d'une hélice.* Note (¹) de M. **Charles Chartier** présentée par M. Henri Villat.

J'ai étudié (²) l'écoulement entre les surfaces de confluence dans le cas d'une hélice marine tripale propulsive, la présente Note étudie les surfaces générales d'écoulement à l'aval d'une hélice.

En régime permanent le passage des pales en un point donné produit une perturbation périodique dans le temps : on peut penser qu'à l'aval de l'hélice fonctionnant, soit en propulseur, soit en moulinet, l'écoulement présentera une structure hélicoïdale dont la périodicité sera déterminée par la vitesse de l'eau à travers l'hélice et par la vitesse de rotation de cette dernière. C'est en particulier le cas des surfaces de confluence. Si par conséquent on coupe l'écoulement par un plan passant par l'axe de l'hélice, on peut s'attendre à trouver, lorsqu'on se déplace parallèlement à l'axe de l'hélice, de véritables cloisons entre lesquelles se trouveront les écoulements correspondant aux entrepales 1 et 2, puis 2 et 3, etc. C'est ce que l'on peut effectivement remarquer sur nos chronophotographies.

I. Raisonnons sur les hélices fonctionnant en moulinet :

a. Les surfaces de confluence ont une forme qui dépend des caractéristiques des pales. Leur épaisseur croît avec l'avance (³) de fonctionnement. Pour une même avance elles diminuent d'ailleurs à mesure qu'on s'éloigne des pales et elles disparaissent à des distances de l'ordre du diamètre de l'hélice. Elles sont pratiquement négligeables à l'avance nulle.

b. Les surfaces de confluence se déforment en fonction des vitesses reçues en chacun de leurs points. Leurs sections moyennes dans des plans passant par l'axe de l'hélice sont concaves dans le sens de l'écoulement. Cette concavité croît avec l'avance de fonctionnement. Leurs déformations peuvent donc d'une part donner l'allure des courbes de variation des vitesses relatives W/W_∞ dans un même écoulement et d'autre part permettre de comparer des écoulements entre eux.

(¹) Séance du 7 décembre 1936.

(²) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1232.

(³) C'est-à-dire, avec les mêmes notations que la Note précédente (*loc. cit.*) :

$$y = \frac{W_\infty}{nh} - 1.$$

La figure 1 représente le champ hydrodynamique autour d'une hélice marine tripale moulinet avec une avance de 30 pour 100. On remarquera

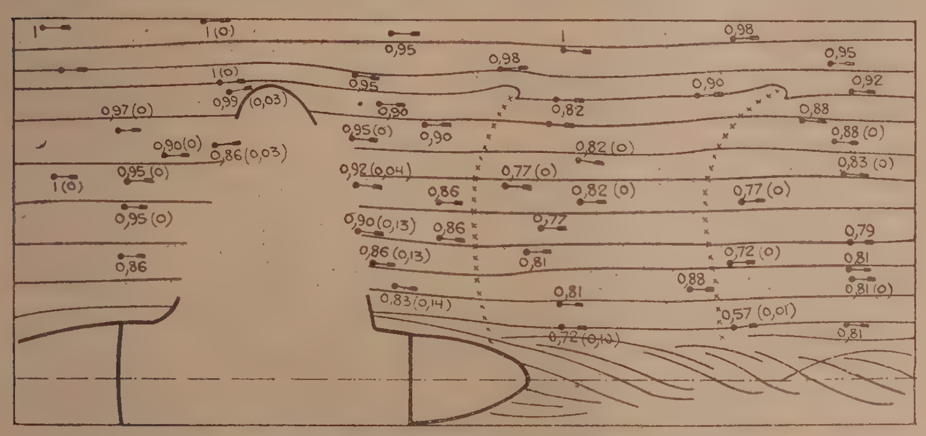


Fig. 1. — En projection les résultantes des vitesses radiales et axiales.
En cotes ( ), les vitesses tangentielles.

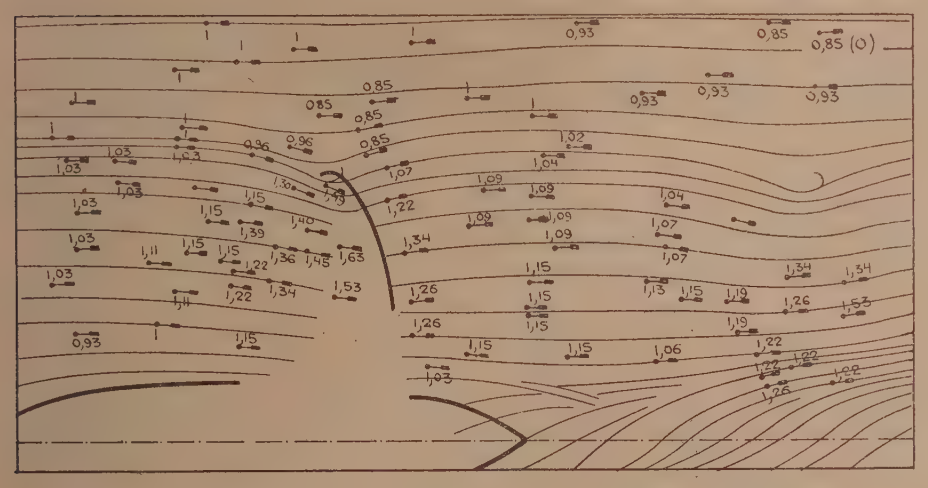


Fig. 2. — En projection les résultantes des vitesses radiales et axiales.

qu'à l'aval les lignes de courant ainsi que le tourbillon d'ogive sont inclinés en sens inverse du sens de rotation de l'hélice.

c. Les surfaces de confluence se terminent par les tourbillons [1] d'extré-

---

[1] Ce mot est pris dans son sens vulgaire et ne préjuge en rien quant à l'existence de mouvements rotationnels.

mité des pales. Le pas réduit h/D de l'axe hélicoïdal de ces tourbillons est une fonction linéaire de W_r/nD. Leur intensité décroît avec l'avance de fonctionnement et tend vers zéro pour l'avance nulle.

Leur sens d'enroulement est de sens contraire à celui de l'hélice propulsive, alors que le sens de propagation suivant leur axe hélicoïdal est dirigé vers la pale dans les deux cas de fonctionnement.

II. La description des phénomènes pour l'hélice moulinet vaut encore pour l'hélice propulsive à condition de changer *avance* par *recul*, et surface de confluence *concave* par surface de confluence *convexe*.

III. Dans le cas d'une hélice à n pales, les surfaces de confluence sont au nombre de n; les phénomènes se produisent évidemment avec une périodicité n fois plus grande que pour une hélice monopale.

La figure 2 représente la restitution de l'écoulement autour d'une hélice marine monopale propulsive avec un recul de 35 pour 100, phase 0°, qu'on pourra rapprocher de la figure de la Note précédente (*loc. cit.*) correspondant à une hélice marine tripale dans les mêmes conditions de fonctionnement.

HYDRAULIQUE. — *Sur la propagation des intumescences vers l'aval ou l'amont des rivières.* Note [1] de M. **L. Cagniard**, présentée par M. Henri Villat.

La propagation d'une intumescence de faible amplitude le long d'une rivière large a fait l'objet d'une belle étude théorique de M. P. Massé [2]. Dans un système particulier d'unités, le surdébit q doit satisfaire à « l'équation des intumescences »

$$\frac{\partial^2 q}{\partial s^2} + 2b\frac{\partial^2 q}{\partial s\,\partial t} + \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} + 3a\frac{\partial q}{\partial s} + 2\frac{\partial q}{\partial t} = 0$$

(t, temps; s, abscisse, positive vers l'aval; a, b, paramètres positifs). Pour $t = 0$, q et $\partial q/\partial s$ sont nuls quel que soit $s > 0$ (problème aval), ou quel que soit $s < 0$ (problème amont). Enfin, pour $s = 0$ et $t > 0$, q est une fonction donnée $F(t)$.

La formule de M. Massé est malheureusement compliquée. Par une méthode d'intégration due à M. Hadamard, M. Ph. Deymié [3] a obtenu depuis lors une formule plus maniable. Je me propose de montrer que

---

(1) Séance du 7 décembre 1936.

(2) *Hydrodynamique fluviale*, Paris, 1935.

(3) *Rev. gén. de l'Hydraulique*, 1, 1935, p. 138.

cette formule permet de simplifier et de préciser la discussion de M. Massé. Je transcris d'abord avec de légères modifications la solution de M. Deymié. En posant

$$L = \frac{3a}{2}s; \qquad M = bs; \qquad N = \sqrt{b^2+1}\,|s|; \qquad v_0 = N - M;$$

$$\gamma = \frac{2+3ab}{2(b^2+1)}; \qquad \delta = \frac{\sqrt{4+12ab-9a^2}}{2(b^2+1)}; \qquad i = \sqrt{-1}; \qquad F'(t) = \frac{d}{dt}F(t);$$

$$[A(v)]_{v>v_0} = e^{L-N\gamma} + \delta N e^{L-M\gamma}\int_{v_0}^{v} \frac{e^{-\gamma v}}{\sqrt{(v+M)^2-N^2}}\left\{-iJ_1\left[i\delta\sqrt{(v+M)^2-N^2}\right]\right\}dv.$$

J_1 désignant la fonction de Bessel du premier ordre, on a

$$(1)\qquad \begin{cases} q = 0 & \text{pour} \quad t < v_0, \\ q = \displaystyle\int_{v_0}^{t} F'(t-v)\,A(v)\,dv & \text{pour} \quad t > v_0 \end{cases}$$

ou encore

$$(1\ bis)\qquad [q]_{t>v_0} = A(v_0+0)\,F(t-v_0) + \int_{v_0}^{t} F(t-v)\,A'(v)\,dv;$$

la formule (1 *bis*) n'exigeant plus, comme la formule (1), la continuité de $F(t)$ ni la nullité de $F(+0)$.

Il est intéressant d'introduire dans la discussion la notion d'excès d'eau écoulé E :

$$(2)\qquad E = \int_0^t q\,dt = \int_{v_0}^t q\,dt = \int_{v_0}^t F(t-v)\,A(v)\,dv,$$

et celle de surélévation h du niveau. $h(t, s)$ est lié à q par l'équation $\partial h/\partial t + \partial q/\partial s = 0$ et satisfait à l'équation des intumescences. D'où, par une formule similaire à (1 *bis*),

$$(3)\qquad \begin{cases} [h]_{t>v_0} = A(v_0+0)\,H(t-v_0) + \displaystyle\int_{v_0}^{t} H(t-v)\,A'(v)\,dv, \\ H(t) = h(t, 0) = F(t)\dfrac{\partial v_0}{\partial s} - \displaystyle\int_0^t F(t-v)\left(\dfrac{\partial A}{\partial s}\right)_{s=0} dv. \end{cases}$$

Comme $\partial v_0/\partial s$ et $(\partial A/\partial s)_{s=0}$ n'ont pas les mêmes valeurs dans les problèmes amont et aval, il existe deux fonctions $H(t)$:

$$[H(t)]_{\text{amont}} = -[H(t)]_{\text{aval}} - 2b\,F(t) - 3a\int_0^t F(t)\,dt.$$

Je ne dirai rien des conséquences les plus immédiates des formules ci-dessus, qui se prêtent du reste facilement à l'étude numérique complète du phénomène. En deux points situés l'un à l'aval, l'autre à l'amont, à

égale distance de l'origine, et à des époques également éloignées de l'instant v_0 de passage du front d'onde, les valeurs de E-amont, q-amont sont respectivement égales aux valeurs de E-aval, q-aval multipliées par $e^{3a|s|}$. Cette loi de correspondance ne s'applique pas à la fonction h.

Lorsque v devient infini, $A(v)$-aval tend vers l'unité. De là résulte que si $F(t)$ finit par se fixer à une valeur constante q_f, la fonction q, lorsque t devient infini, tend aussi vers q_f en tout point-aval, et vers $q_f e^{3a|s|}$ en un point-amont. Si $F(t)$ revient définitivement à zéro, l'effet de la perturbation étant de faire écouler un excès d'eau E_0, l'excès E écoulé en un point-aval tend asymptotiquement vers cette même valeur E_0, l'excès écoulé en un point-amont vers $E_0 e^{3a|s|}$. Dans la première hypothèse, h tend vers $(2/3a)q_f$ en tout point-aval, ce qui signifie qu'un nouveau régime permanent uniforme tend à s'établir dans le bief aval. En un point-amont le phénomène est tout différent : suivant le signe de q_f, le niveau s'abaisse ou s'élève indéfiniment (solution purement formelle et inadmissible), la vitesse limite d'abaissement étant $3aq_f e^{3a|s|}$. Dans la seconde hypothèse, h revient à zéro en tout point-aval; au contraire, en un point-amont, il subsiste après le passage de l'intumescence un remous d'abaissement $3E_0 ae^{3a|s|}$ (d'exhaussement si $E_0 < 0$).

Il est aisé de dégager des formules ci-dessus l'allure limite des fonctions q, E, h lorsque $|s|$ croît indéfiniment. Les formules asymptotiques obtenues traduisent la loi des crues. Je me borne à écrire la formule limite représentant $A(v)$-aval :

$$A(v)_{\text{aval}} \sim \frac{1}{2}\left\{1 + \Theta\left[\sqrt{\frac{P}{s}}\left(v - \frac{2s}{3a}\right)\right]\right\}$$

$$\left(P = \frac{27a^2}{4}\,\frac{1}{4+12ab-9a^2};\ \Theta(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-x^2}\,dx\right).$$

L'instant d'arrivée du front d'onde demeure toujours v_0, mais ce n'est cependant qu'au voisinage de l'instant ultérieur $2s/3a$ que la fonction $A(v)$ passe de valeurs très voisines de zéro à des valeurs très voisines de l'unité, autrement dit que se produit pratiquement la totalité du phénomène d'intumescence : l'onde de crue est une pseudo-onde, au même titre que l'onde progressive de Rayleigh en sismologie.

Comme l'avait pressenti Boussinesq, l'onde de crue-aval est un phénomène quasi permanent, c'est-à-dire qu'il existe entre h et q le même rapport constant $2/3a$ que dans le régime permanent uniforme. L'onde de crue-amont, au contraire, n'est pas un phénomène quasi permanent.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Le spectre de la couronne solaire en* 1936, *longueurs d'ondes et intensités des raies d'émission.* Note de M. **Bernard Lyot**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Pendant les mois de juin, juillet et août 1936, j'ai poursuivi, au Pic du Midi, les observations de la couronne solaire en dehors des éclipses faites l'été précédent dans cette station, en utilisant les appareils de 1935 (1) munis de perfectionnements de détails. Bénéficiant de 210 heures d'observation environ, avec un ciel généralement très transparent, j'ai obtenu 24 photographies différentes et 67 spectres de la couronne ainsi que 20^{m} de films cinématographiques montrant les mouvements des protubérances.

Spectrographe. — Le spectrographe à réseau plan muni de la chambre photographique de 1^{m} de foyer m'a permis de prendre plusieurs séries de clichés destinés principalement aux mesures de longueurs d'ondes, avec le troisième ordre, de 3300 à 3700 Å et de 3900 à 4350 Å, avec le deuxième ordre, de 5050 à 8600 Å, et un cliché avec le premier ordre, de 10200 à 11300 Å. Dans l'ultraviolet, les pièces optiques en verre, sauf les deux lentilles du coronographe, étaient remplacées par des pièces en quartz.

Dans l'infrarouge, au delà de 8600 Å, le foyer de 1^{m} nécessitait, par ciel pur, des temps de poses prohibitifs. J'ai utilisé, de 8600 à 11300 Å, la chambre de 35^{cm} de foyer et le premier ordre (dispersion 42 Å par millimètre) avec des temps de poses de 1 heure à 4 heures et, jusqu'à 12000 Å, l'objectif Cojean de $8^{cm},5$ de foyer (dispersion 170 Å par millimètre) avec des temps de poses allant jusqu'à 2 heures.

Tous ces clichés ont été obtenus en remplaçant la fente rectiligne du spectrographe par une fente circulaire à l'intérieur de laquelle on formait l'image du disque masquant le Soleil. La dimension de cette image était ajustée de manière que la fente coupe la couronne à 30″ du bord solaire environ, distance à laquelle les raies d'émission sont très intenses. Un obturateur placé après la fente permettait de masquer un de ses côtés pour diminuer la lumière du spectre continu. Avec ce dispositif, on pouvait photographier le spectre de la couronne ou de sa moitié Est ou Ouest simultanément pour toutes les latitudes inférieures au 70e degré.

Spectre de la couronne. — Les spectres montrent les raies solaires qui

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 392 et 1259.

s'étendent d'un bord à l'autre, en forme d'arcs de cercle. Ils sont sillonnés, dans le sens de la dispersion, par des bandes lumineuses, les unes larges et floues, dues au spectre continu des jets coronaux, les autres plus étroites et bien délimitées, dues au spectre continu des protubérances. Sur les premières bandes, les raies coronales sont presque toujours très renforcées tandis que, sur les autres, les raies chromosphériques principales apparaissent avec une grande intensité et sont accompagnées parfois de nombreuses raies métalliques. Ces deux distributions complètement différentes permettent d'attribuer une raie d'émission avec certitude, soit à la couronne, soit à la chromosphère.

Les spectres montrent 10 raies appartenant à la couronne, dont 4 sont nouvelles.

Le tableau donne, pour chacune d'elles : la longueur d'onde λ moyenne des bords est et ouest en angströms internationaux, l'erreur probable Δλ, le nombre N de clichés utilisés pour les mesures de longueurs d'ondes, l'ordre P du réseau et la dispersion D en Å par millimètre, le temps de pose moyen T des clichés et l'intensité I de la raie mesurée au point où celle-ci est maximum et exprimée en millionièmes de celle de 1 Å du spectre continu solaire voisin.

λ.	Δλ.	N.	P.	D.	T.	I.
3388,10.......	±0,07	2	3°	5,2	0h35m	»
5116,03.......	±0,02	3	2	7,5	0.18	2,6
5302,86.......	±0,02	4	2	7,5	0.18	120
6374,51.......	±0,03	4	2	7,5	0.27	28
6701,83.......	±0,03	4	2	7,5	0.33	3,3
7059,62.......	±0,05	2	2	7,5	0.40	4
7891,94.......	±0,07	3	2	7,5	1	29
8024,21.......	±0,10	1	2	7,5	1	1,3
10746,80.......	±0,15	1	1	15	4.10	240
10797,95.......	±0,15	1	1	15	4.10	150

Les mesures de longueurs d'ondes ont été faites par M. Grenat, directement, en deux régions de chaque cliché situées de part et d'autre de l'équateur. Les intensités des raies principales (3388 exceptée) ont été mesurées sur une série de quatre spectres du 5 août, par comparaison avec les spectres de deux plages photométriques enregistrés sur chacune des plaques. Les raies faibles ont été ensuite comparées aux raies principales sur d'autres clichés.

Parmi les quatre raies infrarouges qui figurent sur le tableau, seule la

raie 7892 était connue. Je l'ai observée fréquemment en 1935 et l'on peut vraisemblablement l'identifier avec une raie photographiée par Babcock et Burns, vers 7876 Å, dans un spectre éclair pris à l'éclipse du 24 janvier 1925.

Les clichés de la raie 7059 ont été obtenus sur des plaques préparées par M. Calzavarra, le premier date du 8 juillet 1936. Ceux de la raie 7892 ont été pris sur plaques Infraguil ; les trois meilleurs montrent la raie 8024, en particulier le premier datant du 4 juillet, pris avec une fente rectiligne, permet de suivre les deux raies jusqu'à 4',5 et 1',5 du bord solaire. Ceux des raies 10747 et 10798 ont été pris sur des plaques Eastman type Z hypersensibilisées à l'ammoniaque, le premier date du 16 juillet 1936. Ces deux dernières raies sont remarquablement intenses, même avec la dispersion de 170 Å par millimètre. Un cliché pris avec une fente rectiligne permet, bien qu'étant sous-exposé, de suivre la plus forte jusqu'à quatre minutes et l'autre jusqu'à deux minutes et demie du bord solaire.

Rotation de la couronne. — Les longueurs d'ondes de la raie 5303 aux bords est et ouest ont été comparées sur deux épreuves par sections. Neuf sections ont été mesurées. La longueur d'onde du bord ouest excède celle du bord est de 0,086 Å pour une épreuve et 0,064 Å pour l'autre, ce qui indique, pour la couronne, une vitesse de rotation voisine de celle du Soleil.

Les répartitions et les largeurs des raies coronales n'ont pas encore été déterminées.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Étude des variations du spectre de γ Cassiopeiæ.* Note [1] de MM. **Daniel Chalonge** et **Horia Safir**, présentée par M. Ernest Esclangon.

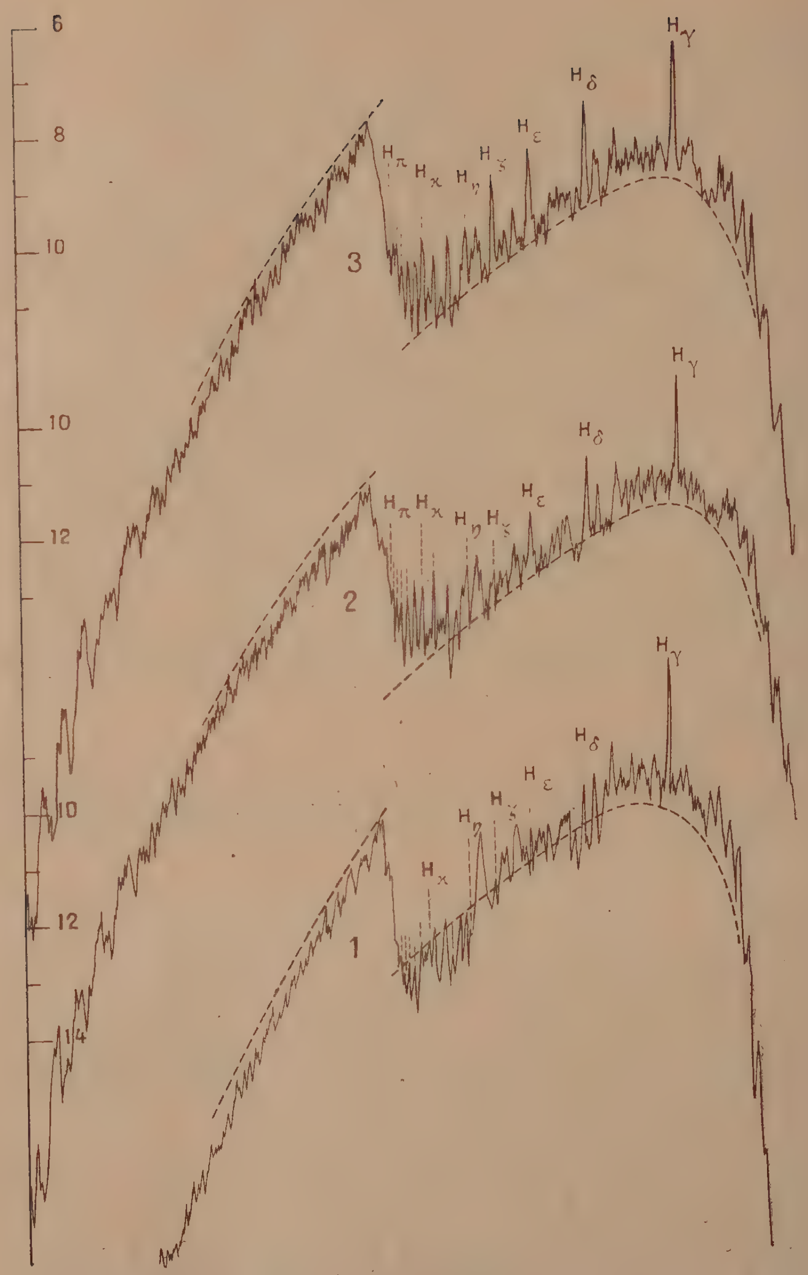
Depuis la fin de juillet dernier, époque à laquelle M. Baize signala une importante augmentation d'éclat de γ Cassiopeiæ [2], nous avons pris, à l'Observatoire de Paris, aussi souvent que les circonstances l'ont permis, des spectres de cette étoile, à l'aide du spectrographe astigmatique à optique de quartz et à prisme objectif qui a été décrit dans diverses publications [3]. La présente Note résume les résultats auxquels nous a conduit une première étude de ces spectres.

---

[1] Séance du 30 novembre 1936.

[2] *L'Astronomie*, 50, 1936, p. 362.

[3] Voir, en particulier, Arnulf, Barbier, Chalonge et Mlle Canavaggia, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1488 et *Journal des Observateurs*, 19, 1936, p. 149. Ces deux publications contiennent tous les résultats concernant γ Cas., α Andr. et α Cygn. dont il est fait usage dans cette Note.



Les trois graduations de l'axe des ordonnées se rapportent à chacune des trois courbes,
le zéro correspondant à la transparence nulle.

1° Du 31 juillet au 14 novembre (date de la dernière observation) le spectre de γ Cass. a subi des modifications, mais tout en conservant un aspect qui le différencie très nettement de son aspect antérieur : sa principale caractéristique est l'émission, devenue prépondérante, de l'hydrogène ([1]). Les courbes 1, 2 et 3 permettent de juger de l'importance des changements survenus depuis juillet : elles représentent les enregistrements microphotométriques de trois spectres datant, le premier (courbe 1), du 18 août 1934, les deux autres respectivement du 18 août et du 14 novembre 1936. Alors que, sur la courbe 1, les raies de la série de Balmer apparaissent, au delà de H_γ et jusque vers $H_\varkappa$, en émission faible au centre de larges raies d'absorption, on peut voir sur les courbes récentes (telles que 2 et 3), au moins les 16 premières raies en forte émission. Un changement très net, survenu entre juillet et novembre, est la disparition progressive de la forte raie d'absorption 3388 de l'hélium : sa présence se manifeste, sur la courbe 2, par un grand affaiblissement de H_ξ (λ 3889), mais son importance avait déjà notablement diminué le 26 août, et sa disparition doit être à peu près complète le 14 novembre, la raie H_ξ apparaissant sur la courbe 3 avec son intensité normale.

2° L'une des grandeurs caractérisant l'émission continue de l'hydrogène à la fin de la série de Balmer est la quantité $D = \log I_1/I_2$ où I_1 et I_2 représentent les intensités, pour 3700 Å, des deux fonds continus ($\lambda > 3700$ et $\lambda < 3700$) marqués par des lignes pointillées sur les courbes. Sa mesure a pu être faite les 8, 10 et 14 novembre 1936 sur des plaques munies de spectres de gradation. La valeur de D a été trouvée égale à $-0,24$ alors qu'elle était $-0,13$ en septembre 1935 : cela dénote une forte augmentation de cette émission continue par rapport à celle qui existait à cette dernière date. D a pu être estimée, d'une façon moins sûre, sur des spectres pris le 9, le 26 et le 27 août 1936 : elle était de l'ordre de $-0,19$. L'émission aurait donc crû entre août et novembre.

3° L'intensité de la radiation 4250 a été mesurée les mêmes jours, par comparaison avec les quantités correspondantes de α Cygn. et α Andr., déterminées antérieurement en valeur absolue.

Cette quantité permet d'évaluer la magnitude photographique; du 8 au 14 novembre elle était de 1,8 et, le 9 et les 26-27 août, de l'ordre de 2, c'est-à-dire voisine de sa valeur habituelle.

4° Enfin nous avons pu faire une évaluation grossière des températures

---

([1]) Fait déjà signalé par Chalonge, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 362.

de couleur T_1 et T_2 des deux parties du spectre ($\lambda > 3700$ et $\lambda < 3700$ Å) les 8, 10 et 14 novembre, par comparaison avec α Cygn. et α Andr. : nous trouvons des nombres voisins de 10000° alors que les déterminations de septembre 1935 étaient $T_1 = 12500°$ et $T = 14000°$. La diminution de T_2 s'explique très bien par le fort accroissement du spectre continu d'émission de l'hydrogène lié à la série de Balmer. Peut-être T_1 est-il modifié par l'émission continue qui doit accompagner la série de Paschen.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relation entre la fonction d'action et la force qui agit sur l'électron.* Note de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat-Baudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par analogie classique Feenberg a proposé d'interpréter l'expression

$$f = p_{km}\rho^k + f^*_{km}\sigma^k$$

comme la force agissant sur l'unité de volume de l'électron [1]. Par ailleurs, il montre que f est représentée par

$$4\pi f = \frac{\partial}{\partial x^l}\frac{1}{2}\{(1+P)^{1/2} + (1+P)^{-1/2} - L\} \qquad \text{avec} \qquad P = \frac{1}{2}p^*_{kl}p^{*kl}.$$

Le calcul ne fait intervenir que le principe d'action minimum. Cela en négligeant les termes en Q^2 ($Q = 1/4\, p^*_{kl}p^{kl}$). Mais on peut tenir compte de ces termes et le calcul donne alors un résultat analogue

$$(1) \qquad 4\pi f = \frac{\partial}{\partial x^e}\frac{1}{2}\{(1+F-G^2)^{1/2} + (1+P-Q^2)^{1/2} \equiv L\}$$

avec

$$F = \frac{1}{2}f_{kl}f^{kl}, \qquad G = Q = \frac{1}{4}f_{kl}f^{*kl}.$$

On pourrait écrire, en première approximation,

$$4\pi f = \frac{\partial}{\partial x^l}\frac{1}{2}\{(1+P-Q^2)^{1/2} + (1+P-Q^2)^{-1/2} - L\}$$

et retrouver l'expression plus haut pour $G = Q = 0$. Le crochet du deuxième membre de (1) n'est autre que la fonction d'action reconnue par Infeld [2] comme la somme du lagrangien et de l'hamiltonien de Born :

---

(1) *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 148.
(2) *Proc. of the Camb. Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 127.

$T = L + H$. C'est encore la trace du tenseur impulsion-énergie ou le lagrangien de Schrödinger à une constante près (1) :

$$\mathcal{L} = \frac{\mathcal{F}^2 - \mathcal{G}^2}{(\mathcal{F}\mathcal{G})} = -i(L + H + 2) = -\frac{i}{2}(\text{Trace } T^{kl} + 4).$$

On aura donc

$$4\pi f = \frac{1}{2}\,\text{grad}\, T = \frac{1}{2}\,\text{grad}(L + H) = \frac{i}{2}\,\text{grad}\,\mathcal{L} = \frac{1}{4}\,\text{grad Trace } T^{kl}.$$

Si l'on interprète la trace du tenseur-énergie comme la densité propre d'énergie (2), la force qui agit sur la charge occupant le volume unité est égale au gradient de la densité propre d'énergie (ou gradient de la fonction d'action).

Enfin il résulte du principe d'action minimum :

$$\delta \int (L + H)\, d\tau = 0, \qquad d\tau = dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4, \qquad \int_V f\, dV = 0.$$

La force totale agissant sur l'électron doit être identiquement nulle.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la phase dans les matrices de la mécanique quantique.* Note de M. **Paul Soleillet**, transmise par M. Pierre Weiss.

Il ne semble pas que l'on ait, jusqu'à présent, attaché à l'interprétation de l'argument des éléments des matrices de la mécanique quantique la même importance que celle qu'on attache à l'interprétation de leur module. Cette importance n'est pourtant pas négligeable.

Considérons en particulier les matrices qui représentent le moment électrique d'un système et dont nous représenterons les éléments par

$$X^{aa'}_{m,m'}, \quad Y^{aa'}_{m,m'}, \quad Z^{aa'}_{m,m'},$$

m et m' étant les nombres quantiques qui permettent de préciser l'un des niveaux contenus dans les états dégénérés a et a' de poids $2j + 1$ et $2j' + 1$. Si les matrices qui représentent les moments de quantité de mouvement

(1) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1158.
(2) L. de Broglie, *Cours prof. à l'Inst. H. Poincaré*, 1935-1936.

sont données par la solution ([1])

$$[M_x + iM_y]^{aa}_{m+1,m} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

$$[M_z]^{aa}_{m,m} = \frac{h}{2\pi} m,$$

$$[M_x - iM_y]^{aa}_{m,m+1} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

les seuls termes non nuls des matrices X, Y, Z seront donnés par

$$[X + iY]^{aa'}_{m+1,m} = C^{aa'}\varphi_1^{aa'}(m),$$

$$Z]^{aa'}_{m,m} = C^{aa'}\varphi_2^{aa'}(m),$$

$$[X - iY]^{aa'}_{m,m+1} = C^{aa'}\varphi_3^{aa'}(m),$$

où les $\varphi_k^{aa'}(m)$ sont des *quantités réelles* ne dépendant en dehors de m que de j et de j' et vérifiant la relation $\sum_k \varphi_k^{2aa'}(m) = 1$.

Les carrés des modules des quantités $\varphi_k^{aa'}(m)$ s'interprètent comme probabilités relatives de passage du niveau (a, m) aux niveaux (a', m') avec $m' - m = k - 2$. L'interprétation du signe de ces quantités est moins évident. Ce signe n'est d'ailleurs pas fixé de façon absolue, puisque l'on peut choisir arbitrairement le signe de l'une des quantités, mais alors celui des autres est définitivement fixé.

Or, dans la théorie que nous avons faite de la cohérence des vibrations ([2]) dans la résonance optique (passage de a à a' par absorption et de a' à a'' par émission), nous sommes arrivé à la conclusion que, pour une vibration excitatrice caractérisée par les trois nombres imaginaires f_ε l'émission se déduisait de la composition de vibrations $\psi(m, m', m'')$ caractérisées par le nombre imaginaire

$$F^\psi = \Omega\varphi_\varepsilon^{a'a}(m')\varphi_\eta^{a'a''}(m')f_\varepsilon \exp(i\theta_\psi),$$

où

$$\varepsilon - 2 = m - m' \quad \text{et} \quad \eta - 2 = m'' - m',$$

θ_ψ étant une phase variant au hasard, avec la seule condition que, pour deux vibrations ψ_1 et ψ_2, $\theta_{\psi_1} = \theta_{\psi_2}$, si à la fois $m_1 = m_2$ et $m''_1 = m''_2$, et dans ces formules les φ doivent être précisément, et *avec leur signe*, les quantités ci-dessus définies. *Un changement non simultané des signes des φ conduirait à des résultats incompatibles avec les conditions de symétrie.*

([1]) M. Born et P. Jordan, *Elementare Quantenmechanik*, 1930.

([2]) P. Soleillet, *Journal de Physique*, 7, 1936, p. 77.

Il nous a paru intéressant de rechercher si la condition pour θ_ψ ne pouvait pas être trouvée plus simplement dans un emploi de quantités φ plus générales. Le caractère de *réalité* de ces quantités provient en effet de la solution particulière réelle choisie pour les matrices M. Nous avons en effet la solution plus générale

$$[\mathrm{M}_x + i\mathrm{M}_y]^{aa}_{m+1,m} = \frac{h}{2\pi}\exp[i(\theta^a_{m+1} - \theta^a_m)]\sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

$$[\mathrm{M}_z]^{aa}_{m,m} = \frac{h}{2\pi} m,$$

$$[\mathrm{M}_x - i\mathrm{M}_y]^{aa}_{m,m+1} = \frac{h}{2\pi}\exp[i(\theta^a_m - \theta^a_{m+1})]\sqrt{(j-m)(j+m+1)},$$

où les θ^a_m sont des phases attachées aux niveaux (a, m), qui entraîne, pour les matrices X, Y, Z, la forme

$$[\mathrm{X} + i\mathrm{Y}]^{aa'}_{m,m-1} = \mathrm{C}^{aa'}\exp.[i(\theta^a_m - \theta^{a'}_{m-1})]\,\varphi^{aa'}_1(m) = \mathrm{C}^{aa'}\,\Phi^{aa'}_1(m),$$

$$[\mathrm{Z}]^{aa'}_{m,m} = \mathrm{C}^{aa'}\exp.[i(\theta^a_m - \theta^{a'}_m)]\,\varphi^{aa'}_2(m) = \mathrm{C}^{aa'}\,\Phi^{aa'}_2(m),$$

$$[\mathrm{X} - i\mathrm{Y}]^{aa'}_{m,m+1} = \mathrm{C}^{aa'}\exp.[i(\theta^a_m - \theta^{a'}_{m+1})]\,\varphi^{aa'}_3(m) = \mathrm{C}^{aa'}\,\Phi^{aa'}_3(m).$$

On peut alors caractériser les vibrations $\psi(m, m', m'')$ par

$$\mathrm{F}\psi = \Omega\,\Phi^{\star a'a}_\xi(m')\,\Phi^{a'a''}_\eta(m')\,f_\xi$$
$$= \Omega\,\varphi^{a'a}_\xi(m')\,\varphi^{a'a''}_\eta(m')\,f_\xi\exp.[i(\theta^a_m - \theta^{a''}_{m''})].$$

Avec cette forme, il est évident qu'il nous suffit de supposer que les θ^a_m varient au hasard, *sans condition supplémentaire*, pour retrouver la cohérence des couples de vibrations ψ_1 et ψ_2, qui correspondent à un même niveau de départ et à un même niveau d'arrivée et l'incohérence des autres couples.

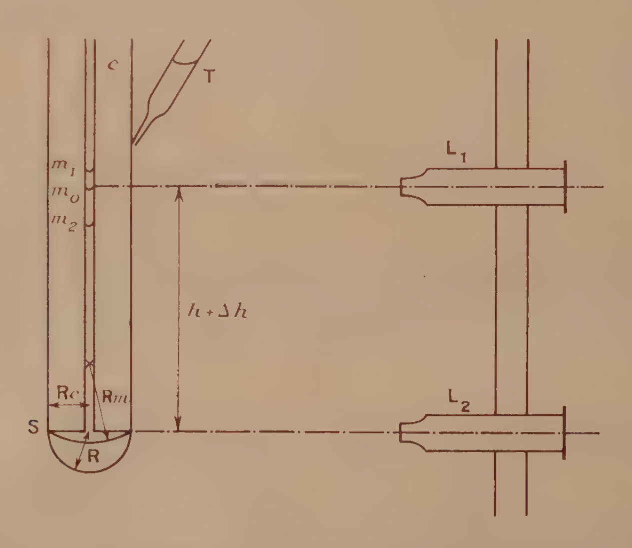
Nous voyons donc, sur cet exemple, que, si les phases des vibrations harmoniques, qui constituent une matrice de la mécanique quantique, n'ont sans doute pas individuellement un sens absolu, certaines relations entre ces phases doivent avoir, au contraire, une signification physique profonde.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination de la tension superficielle d'un liquide par la formation de gouttes au bas d'un tube à capillaire dans lequel on observe l'élongation du ménisque.* Note (¹) de M. **Gabriel Duch**, présentée par M. Jean Perrin.

A température constante, formons (voir figure), au bas d'un tube à capillaire C de 5 à 7^{mm} (extérieur), des gouttes de liquide à l'aide d'une pipette T. L'étirage de la pointe devra entraîner la formation d'un canal de 0^{mm},05 de diamètre.

L'extrémité de T étant maintenue contre C, le flux du liquide s'écoulant de T, va descendre le long de C pour se rassembler contre S en formant un mamelon qui se développera jusqu'à ce qu'une goutte s'en détache.

En même temps, une partie du liquide sera appelée dans le capillaire jusqu'au ménisque.



Observons les mouvements de ce dernier pendant le développement du mamelon en S.

Aussitôt qu'une goutte vient de se détacher le ménisque est en m_0. Le rayon de courbure du mamelon diminuant de plus en plus, il monte jus-

(¹) Séance du 30 novembre 1936.

qu'en m_1 (maximum d'élongation); le développement de la goutte continuant il redescend en m_2, moment où une goutte se détache, il remonte rapidement en m_0, puis reprend lentement sa course : le mouvement reprend de même pour les gouttes suivantes.

Ce maximum d'élongation peut s'expliquer ainsi : durant la première partie du phénomène la pression de Laplace dans le mamelon pousse dans le capillaire la colonne soulevée par le pourtour du ménisque; puis le centre de courbure du mamelon s'abaisse avec le développement du *sac cylindro-sphérique* qui contient la goutte, entraînant le ménisque qui redescend approximativement de la même quantité.

C'est donc seulement pendant la première période que la courbure du mamelon est définie exactement.

Mesure absolue de la tension superficielle. — Disposons d'un cathétomètre à deux lunettes, l'une L_1 pointée sur le ménisque, l'autre L_2 sur le mamelon. Nous pourrons ainsi saisir la position du ménisque au moment où le rayon de courbure du mamelon aura une valeur R fixée à l'avance, comprise entre R_m, qui correspond au début de la formation de la goutte et R_c au maximum d'élongation.

Si r est le rayon du capillaire, A la tension superficielle du liquide de densité d, g l'accélération de la pesanteur; et h la dénivellation dans le capillaire à partir de la tranche S; la loi de Jurin donne pour l'ascension capillaire h dans C et la loi de Laplace pour surpression Δh dans le mamelon

$$(1) \quad h\,dg = 2\frac{A}{r} \quad \text{et} \quad \Delta h\,dg = 2\frac{A}{R}; \quad \text{d'où} \quad h + \Delta h = \frac{2A}{dg}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right).$$

La détermination de A est donc liée à celles de $h + \Delta h$ que la lecture sur le cathétomètre donne immédiatement, de R défini au préalable par la flèche du mamelon et le rayon extérieur du tube à capillaire mesurés au *palmer* au 1/100e de millimètre, de r en faisant une *lame mince* normale à l'axe du capillaire suivant la méthode de Desains et de la densité absolue d, quantité mesurable avec une grande précision.

Cette méthode évite l'emploi d'une cuvette et la recherche délicate du niveau du liquide qu'elle contient : on bénéficie de plus de la mobilité du ménisque dans le capillaire, condition favorable à de bonnes déterminations.

Mesure relative de la tension superficielle. — Considérons les liquides (1) et (2), (1) étant l'étalon, de tensions superficielles respectives A_1 et A_2, de densités d_1 et d_2; provoquant dans le même tube à capillaire des dénivellations totales h_1 et h_2 pour la même courbure du mamelon. La relation (1)

donne dans ces conditions :

$$(2) \qquad A_2 = A_1 \frac{h_2}{h_1} \frac{d_2}{d_1}.$$

Connaissant A_1 une fois pour toutes, on aura facilement la tension superficielle des autres liquides par les mesures des dénivellations et des densités à condition que la courbure du mamelon soit demeurée la même pour tous.

Nous avons constaté expérimentalement :

1° *Le rayon de courbure du mamelon est constant à l'origine de sa formation.*

2° *Il prend une autre valeur constante qui correspond à la position du ménisque au maximum d'élongation, le mamelon semblerait alors une hémisphère ayant le rayon extérieur du tube à capillaire.*

En choisissant une fois pour toutes une élongation du ménisque qui corresponde à l'une ou l'autre de ces remarques, la relation (2) sera satisfaite et les mesures seront possibles.

On peut se dispenser de l'emploi d'un cathétomètre : il suffit de tronquer franchement, avec un couteau à verre une tige de thermomètre 0-360 à hauteur du zéro et débouchée dans le haut. Ce tube à capillaire étant disposé verticalement, on repérera l'une ou l'autre des deux positions intéressantes du ménisque à l'aide de la graduation thermométrique. Les lectures seront proportionnelles à $h + \Delta h$. Avec un microscope à micromètre on pourra interpoler la position choisie entre deux divisions consécutives, ce qui permettra d'augmenter la précision des mesures.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Échanges thermiques dans l'azote et dans l'hydrogène aux ultra-pressions jusqu'à* 6000 kg/cm². Note de M. **James Basset**, présentée par M. Charles Fabry.

On ne possède que peu de renseignements sur la conductibilité thermique des gaz, et il est assez difficile de déterminer cette constante physique par suite de la complexité des phénomènes qui se produisent dans les fluides. On ne peut en effet mesurer expérimentalement que la somme des énergies thermiques transportées dans l'unité de temps par les molécules du fluide entre deux parois maintenues à des températures constantes. Ce transport d'énergie se faisant par conductibilité, par convection et par rayonnement, il est nécessaire d'employer des cloisonnements ou des

matières étrangères pour emprisonner le fluide et empêcher le plus possible ses mouvements de convection et ces cloisonnements interviennent par leur conductibilité propre.

Il nous a paru néanmoins intéressant de déterminer l'énergie dépensée pour maintenir une surface à une température constante, lorsque cette surface se trouve dans une enceinte remplie d'un gaz sous pression.

Le dispositif expérimental est le suivant :

On dispose dans l'axe d'une de nos chambres à ultra-pression déjà décrite ([1]) un petit tube de silice fondue de 6^{mm} de diamètre et 70^{mm} de longueur qu'on peut chauffer au moyen d'un enroulement de fil de platine de $0^{mm},25$ de diamètre, les spires étant espacées d'environ $0^{mm},8$. On peut ainsi porter tout le tube à une température quelconque. L'étalonnage de la température, en fonction de la résistance du fil de platine, est établi par des expériences préalables, en effectuant des mesures sous pression jusqu'aux températures mesurables au pyromètre optique dans une chambre permettant l'observation oculaire du corps chauffé et décrite antérieurement ([2]). La variation de la résistance avec la pression est du reste pratiquement négligeable dans les conditions où nous avons opéré.

Le diamètre intérieur de la chambre à expérience est de 30^{mm} et sa longueur de 120^{mm}. Une garniture de bourre d'amiante remplit tout l'espace restant et assure à la fois le centrage du tube de silice et l'emprisonnement du fluide comprimé entre les fibres de la bourre d'amiante. Le fluide étudié étant comprimé dans la chambre à la pression voulue, on mesure l'énergie électrique nécessaire pour maintenir le tube de silice à une température constante. Les parois de la chambre à expérience sont refroidies par une circulation d'eau et elles restent à une température voisine de la température ambiante. Il est à remarquer que la présence de bourre d'amiante empêche les pertes par rayonnement direct.

Le tableau ci-après donne pour l'azote et l'hydrogène l'énergie nécessaire pour maintenir le tube de silice à 600° C. lorsque la pression du gaz dans la chambre varie de la pression atmosphérique jusqu'à 6000 kg/cm².

A titre de renseignement, on donne la densité du gaz sous pression à 15°.

([1]) *Comptes rendus*, **185**, 1927, p. 343.

([2]) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 1242.

I. — *Azote.*

Pression (kg/cm²)	1.	100.	500.	1000.	2000.	3000.	4000.	5000.	6000.
Watts dans l'enroulement du tube chaud pour $\theta = 600°C$	44	56	82	110	145	165	182	192	200
Densité du gaz en g/cm³ à 15°	$1,25.10^{-3}$	0,118	0,450	0,590	0,740	0,820	0,876	0,920	0,950

II. — *Hydrogène.*

Pression (kg/cm²)	1.	500.	1000.	2000.	3000.	4000.	5000.	6000.
Watts dans l'enroulement du tube chaud pour $\theta = 600°C$	54	143	183	235	265	290	308	325
Densité du gaz en g/cm³ à 15°	$8,9.10^{-5}$	0,032	0,051	0,073	0,088	0,098	0,104	0,109

Les chiffres ci-dessus représentent des résultats bruts et il est difficile, pour les raisons exposées ci-dessus, de déterminer la part d'énergie dissipée intéressant seulement la conductibilité propre du gaz. Toutefois, nous estimons qu'en raison des conditions de l'expérience la part due à la conductibilité thermique est prépondérante et d'autant plus importante que la pression est plus élevée et que les propriétés du fluide comprimé se rapprochent des propriétés d'un liquide visqueux.

Si l'on établit un graphique à l'aide des chiffres ci-dessus, on voit qu'aux pressions élevées la perte d'énergie est sensiblement proportionnelle à la quantité de matière se trouvant entre la paroi chaude et la paroi froide et aux hautes pressions, on peut estimer que la presque totalité de l'énergie se trouve dissipée par voie de conductibilité thermique.

Pour établir un rapport grossier entre la conductibilité thermique de l'azote et de l'hydrogène, si l'on admet qu'à 1 kg/cm² la presque totalité de l'énergie se trouve dissipée par la conductibilité de la bourre d'amiante; à 6000 kg/cm², les pertes d'énergie dues à la conductibilité des gaz seraient de 166 watts pour l'azote et 265 watts pour l'hydrogène, soit un rapport de 1,6 qui donne une valeur grossière du rapport des conductibilités thermiques de l'azote et de l'hydrogène pour cette pression. A 2000 kg/cm² on trouve un rapport de 1,73, du même ordre de grandeur à 500 kg/cm², ce rapport monte à 2,2, le transport d'énergie par convection devenant important.

D'autre part, à égalité de densité de matière dans l'espace, par exemple à 6000 kg/cm² pour l'hydrogène et à 95 kg/cm² pour l'azote (pressions où les densités sont les mêmes), le rapport des énergies dissipées serait de 1 à 20, ce chiffre étant donné comme un ordre de grandeur seulement.

ÉLECTRICITÉ. — *Production de lumière blanche par luminescence électrique des gaz.* Note de M. **Marcel Laporte**, présentée par M. Jean Perrin.

L'obtention, par luminescence électrique d'un gaz, d'une lumière *blanche*, c'est-à-dire d'une lumière donnant naissance à un spectre continu, avec une répartition d'énergie analogue à celle du spectre solaire, a donné lieu à un très grand nombre de recherches.

On a dû abandonner l'emploi des gaz polyatomiques, notamment du gaz carbonique, à cause de la décomposition et de l'absorption rapides de ces gaz. On a cherché une solution dans l'emploi de sources jumelées, néon et mercure; mais la source double, ainsi formée, ne donne qu'un spectre de raies dont la répartition est imparfaite; de plus, les deux tubes, si rapprochés soient-ils, constituent deux sources distinctes : l'éclairement produit n'a pas une composition uniforme dans toutes les directions.

On sait d'autre part, depuis longtemps, que des courants de grande intensité, tels que ceux qui accompagnent la décharge d'un condensateur, font apparaître, outre le spectre d'arc, des spectres d'étincelle de différents ordres, dont l'ensemble est extrêmement riche en raies.

Enfin on a montré récemment que, pour des densités de courant suffisantes, il se superpose aux spectres de raies un spectre *continu:* c'est cette propriété qui est utilisée dans les nouveaux tubes à vapeur de mercure sous haute pression.

Dans ces tubes, dont la section est de l'ordre du millimètre carré, on fait passer des courants de l'ordre d'un ampère; la densité de courant atteint plusieurs dizaines d'ampères par centimètre carré; l'énergie dépensée par centimètre de tube est de plusieurs centaines de watts, ce qui nécessite l'emploi de tubes en quartz, éventuellement refroidis par un courant d'eau extérieur.

Il nous est apparu que l'on pouvait éviter ces inconvénients et réaliser les grandes densités de courant nécessaires à l'apparition des spectres d'étincelle et du spectre continu avec des dépenses d'énergie beaucoup plus faibles, à condition de ne réaliser ces décharges de très grande intensité que pendant des temps extrêmement courts, ces décharges se répétant avec une fréquence suffisante pour profiter de la persistance des impressions lumineuses.

Le principe du dispositif utilisé est le suivant : un condensateur est dis-

posé entre les pôles du secondaire d'un transformateur et se charge à chaque alternance. En dérivation entre les armatures du condensateur, sont disposés, en série, le tube à gaz et un thyratron. La grille de ce dernier est polarisée de façon que la décharge ne puisse traverser le thyratron et par suite le tube, que lorsque la tension entre les armatures du condensateur a atteint une valeur qui est déterminée par le potentiel de grille. On peut régler cette polarisation de façon que la tension atteinte au moment où le thyratron laisse passer la décharge soit beaucoup plus élevée que la tension d'allumage du tube à gaz : le thyratron joue le rôle d'un éclateur à étincelles réglable, durable et silencieux. Le chauffage de la cathode du thyratron et la polarisation de grille peuvent être obtenus à partir de la même source de courant alternatif à l'aide d'un montage qui sera décrit ultérieurement.

Avec un tube de 10^{mm} de diamètre, en pyrex, contenant du xénon sous une pression de quelques millimètres, on obtient une lumière « blanche » présentant un très grand nombre de raies et un « fond continu » intense, avec un courant « moyen » dont l'intensité est de l'ordre d'un ampère. La fréquence des éclairs est de 50 ou 100 par seconde avec une alimentation à 50 périodes et un montage à un ou deux thyratrons.

Il a été réalisé un tube de 1^{m} donnant 12000 lumens pour une dépense de 1500 watts, rendement déjà intéressant que nous pensons pouvoir améliorer.

La mesure photométrique a été faite sans difficulté à l'aide du *chromophotomètre Laporte-Gans* [1]. L'analyse des éclairs a été réalisée par la méthode du miroir tournant [2]; les clichés montrent que, dans les conditions réalisées, la décharge est oscillante (période 8.10^{-6} s.); la durée totale de l'éclair est de 12 micro-secondes; si l'on remarque que ces éclairs répétés à une fréquence de 50 par seconde fournissent une intensité moyenne métrique de 1000 bougies, on est conduit à admettre que chaque éclair fournit une intensité instantanée extrêmement grande.

---

(1) Marcel Laporte et François Gans, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 62.
(2) Marcel Laporte et Raymonde Pierrejean, *J. de Physique*, 7e série, 7, 1936, p. 248.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la nature électronique de la lumière.* Note (¹) de M. **J. J. Placinteanu**, présentée par M. Jean Perrin.

J'ai formulé (²) l'hypothèse d'après laquelle un photon devrait être considéré comme une particule complexe formé par l'association d'un électron et un positon, à l'aide d'un processus d'absorption dû à l'intervention d'un atome matériel. Plus tard (³) j'ai précisé cette hypothèse en étudiant quelques propriétés de l'équation du photon à l'aide d'une méthode développée par M. de Broglie dans sa bien connue théorie de la lumière (⁴). A cette occasion j'avais énoncé la loi : « l'apparition d'un photon s'accomplit avec contraction de masse et annihilation des charges de signes contraires portées par les particules initiales » (électron et positon). J'ai considéré la masse du photon $\mu = 0$ comme une conséquence de l'égalité des masses de l'électron et du positon.

Le but de la présente Note est de montrer que la disparition des masses peut être comprise si l'on fait intervenir un terme d'interaction dans l'expression du hamiltonien, terme dont la valeur moyenne se trouve être la fonction d'action de Hamilton-Jacobi. Un tel terme apparaît toujours dans les équations ondulatoires d'un système de masses variables que j'ai étudié autre part (⁵). La quantification de ce terme supplémentaire nous permet d'écrire la probabilité de fusion du système à masse variable électron-positon pour obtenir un photon.

Par le processus habituel, dans le cas où il n'y a pas d'interaction, on obtient l'équation du photon

$$\left\{ W + c \sum_{i=1}^{3} A_i p_i - m_0 c^2 A_4 \right\} \Phi = 0, \tag{1}$$

en désignant par m_0 la masse au repos de l'électron, égale à la masse du positon, au lieu de la masse μ du neutrino de la théorie de M. de Broglie. L'équation (1) est évidemment inexacte. En effet, les considérations de

(¹) Séance du 7 décembre 1936.

(²) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 549.

(³) *Journ. de Phys.*, 7, 1936, p. 127.

(⁴) Louis de Broglie, *Une nouvelle conception de la lumière*, Paris, 1936.

(⁵) *Rend. dei Lincei*, **19**, 1934, p. 629; *Bull. de l'Acad. Roumaine*, **18**, 1936, nº **1-2**.

comme indépendantes. Donc, au lieu de (1), on devrait avoir

$$\left\{ W + c\sum_{i=1}^{3} A_i p_i + \mathcal{R} - m_0 c^2 A_4 \right\} \Phi = 0, \tag{2}$$

où $\mathcal{R}$ représente l'interaction mutuelle des deux composantes. La condition nécessaire et suffisante pour que l'équation (2) prenne la forme d'une équation normale de Dirac pour une *particule de masse nulle* (un photon) est

$$\mathcal{R} = m_0 c^2 A_4. \tag{3}$$

En effectuant la valeur moyenne et en intégrant par rapport au temps, on trouve

$$\overline{\mathcal{R}} = \int_0^t dt \int \Phi^* \mathcal{R} \Phi \, d\tau = m_0 c^2 \int_0^t dt \int \Phi^* A_4 \Phi \, d\tau = \int_0^t m_0 c^2 \sqrt{1 - \beta^2} \, dt = S, \tag{4}$$

S étant la fonction d'action relativistique de Hamilton-Jacobi. Ce résultat est intéressant si l'on remarque que l'équation ondulatoire d'un corps dont la masse varie selon une loi de la forme [1]

$$m_0 = \text{const.}\, e^{i\lambda t} \tag{5}$$

est

$$\left\{ W + c\sum_{j=1}^{3} A_j p_j + i\frac{\lambda}{2} S - m_0 c^2 A_4 \right\} \Phi = 0. \tag{6}$$

On peut imaginer alors que le système électron-positon, dans un moment antérieur infiniment proche au moment de fusion, est un système dont la masse varie selon la loi (5), λ étant définie comme probabilité d'annihilation des masses qui doit satisfaire à une équation de la forme (6). On a identifié entre (2) et (6) si l'on pose

$$\mathcal{R} = \frac{1}{2} i\lambda \overline{\mathcal{R}},$$

ce qui est juste après (4), en considérant λ comme coefficient d'interaction. La condition (3) se traduit alors par

$$\frac{1}{2} i\lambda S = m_0 c^2 A_4.$$

Dans l'un des travaux cités plus haut j'ai établi la règle de quantification

[1] Voir mes travaux cités plus haut.

de S, à savoir $S \rightarrow \hbar i$. On aura alors

$$\lambda = \pm \frac{2 m_0 c^2}{\hbar} \sim 10^8. \tag{7}$$

Donc le système électron-positon se comportera pendant la fusion comme un corps dont la masse sera soumise à un phénomène de trépidation (5), avec une fréquence extrêmement grande. Dans un temps fini T la masse moyenne sera

$$\frac{\text{const.}}{T} \int_0^T e^{i\lambda t}\, dt \sim \frac{1}{\lambda} < 1,$$

ce qui signifie : la masse moyenne du corpuscule résultant s'évanouit à cause de l'interaction $\mathcal{R}$, loi que nous avons d'ailleurs déjà formulée autre part.

La valeur $1/\lambda \sim 10^{-8}$ du temps nécessaire pour la formation du photon par le processus (5) est du même ordre de grandeur que la durée connue de beaucoup de phénomènes atomiques. Ce fait pourrait suggérer certaines images concernant l'émission d'un photon par la matière. Le photon serait formé par un processus encore difficile à prévoir, probablement analogue à l'effet représenté par la relation (5), à l'aide d'un électron et d'un positon *dans le champs de forces à l'intérieur de l'atome*. La probabilité de formation d'un tel photon serait alors prévue par la relation fondamentale (7).

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrolyse du chlorure, du bromure, de l'iodure ferreux et du chlorure ferrique dans les mélanges d'eau et d'alcool éthylique.* Note de M. **Claude Charmetant**, présentée par M. Georges Urbain.

Après avoir étudié l'électrolyse des chlorures, bromures et iodures de zinc, de nickel et de cobalt en milieu hydroalcoolique ([1]) j'ai étudié celle des sels correspondants de fer toujours en solution hydroalcoolique. Les solutions étudiées contiennent 0,5 molécule-gramme de sel par litre, les électrodes employées sont en platine et les densités de courant utilisées de 1,2 ou 4 ampères par décimètre carré.

1° *Électrolyse du chlorure ferreux.* — A l'anode il ne se forme pas de chlore libre sous 1 ampère au décimètre carré et il ne s'en forme qu'en très petite quantité sous 2 ou 4 ampères au décimètre carré et ceci seulement aux

([1]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 380 et 201, 1935, p. 43 et 1174.

M. Jordan ont prouvé qu'on n'a pas le droit de considérer les deux particules concentrations en alcool de moins de 150^g au litre; la plus grande partie du chlore libérable à l'anode reste ionisé en transformant le fer ferreux à l'état ferrique, enfin la dernière partie oxyde l'alcool en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde éthylique (comme avec les chlorures de zinc, de nickel et de cobalt) : quand on prend des teneurs en alcool de plus en plus élevées, on constate que cette dernière réaction devient de plus en plus importante, la proportion de fer ferreux passant à l'état ferrique devenant plus faible; cette proportion en fer ferrique formé passe par un minimum pour la concentration de 450^g au litre en alcool environ; avec des teneurs en alcool plus élevées, l'oxydation de l'alcool diminue d'importance et il se forme davantage de chlorure ferrique.

Rendements en chlorure ferrique formé à l'anode.

Concentrations en alcool en grammes par litre..	0.	150.	300.	450.	600.	700.
	%	%	%	%	%	%
Rendements sous 1 A/dm² après 4 heures....	100	60	48	40	39	77
Rendements sous 2 A/dm² après 4 heures....	80	46	27	25	35	56
Rendements sous 4 A/dm² après 4 heures....	51	30	20	19	23	26

A la cathode, au début, il se forme du fer seulement, puis à mesure que se poursuit l'électrolyse la solution s'acidifiant, surtout sous 4 A/dm², on obtient un dégagement d'hydrogène qui devient de plus en plus important. Dans les solutions peu chargées en alcool, le fer déposé a l'aspect gris, il devient brillant après plusieurs heures d'électrolyse, quand la teneur en alcool est élevée, il est beaucoup plus noir et bien moins adhérent.

Rendements en fer déposé à la cathode.

Concentrations en alcool en grammes par litre..	0.	150.	300.	450.	600.	700.
	%	%	%	%	%	%
Rendements sous 1 A/dm² après 4 heures...	96	96	96	95	95	92
Rendements sous 2 A/dm² après 4 heures...	82	83	83	80	76	76
Rendements sous 4 A/dm² après 4 heures...	50	50	48	47	45	49

En recueillant l'hydrogène, on vérifie que, comme avec les chlorures de nickel et de cobalt, on n'a jamais le rendement théorique calculé par différence.

2° *Électrolyse du bromure ferreux.* — A l'anode tout le brome formé transforme le bromure ferreux en bromure ferrique rouge brique, il n'y a aucune oxydation de l'alcool; le rendement en fer ne varie pas sensiblement avec la teneur en alcool : après 4 heures, il est d'environ 98 pour 100 sous 1 A/dm², 95 pour 100 sous 2 A/dm², et 85 à 88 pour 100 sous 4 A/dm²;

mais les dépôts ne sont pas purs, ils contiennent une proportion non négligeable d'oxydes de fer : 1 à 2 pour 100 sous 1 A/dm², 2 à 3 pour 100 sous 2 A/dm² et 3 à 8 pour 100 sous 4 A/dm².

3° *Électrolyse de l'iodure ferreux.* — A l'anode il se forme de l'iode en solution qui se dissout dans le liquide en formant une solution rouge brun très foncé; à la cathode il y a dépôt de fer : les rendements sont toujours très près de 100 pour 100, mais le fer déposé est très impur, il entraîne une grande quantité d'oxydes, pouvant aller jusqu'à 13 pour 100 aux fortes concentrations en alcool sous 4 A/dm².

4° *Électrolyse du chlorure ferrique.* — A l'anode aux faibles teneurs en alcool, une petite quantité de chlore libéré se dégage dans l'atmosphère, le reste réagit sur le solvant en formant de l'acide chlorhydrique et en oxydant l'alcool à l'état d'aldéhyde; aux teneurs plus élevées en alcool, dès celle de 150g au litre, la transformation du chlore en acide est totale. A la cathode il y a un dégagement d'hydrogène, négligeable sous 1 A/dm², faible sous 2 A/dm², assez important sous 4 A/dm²; au début de l'électrolyse, il ne se dépose point de fer, le fer qui tend à se former réduit le fer ferrique de la solution à l'état ferreux, et ce n'est qu'en poursuivant la durée de l'électrolyse plusieurs heures que le fer se dépose à la cathode; le rendement en fer déposé est bien amélioré par l'augmentation de densité de courant de même que par l'élévation de la teneur en alcool, mais alors (sous 4 A/dm² et avec 700g d'alcool au litre) le dépôt est très mal adhérent; dans tous les cas le fer déposé est très pur.

Rendements en fer déposé à la cathode.

Concentrations en alcool en grammes par litre	0.	300.	600.	700.
	%	%	%	%
Rendements sous 1 A/dm² après 4 heures	0	0	0	12,7
Rendements sous 2 A/dm² après 4 heures	0	1,5	11,8	39,7
Rendements sous 4 A/dm² après 4 heures	3,7	5,7	17,2	34,7

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre de la décharge dans l'air des magnétos à haute tension.* Note de M. **Jean Jaffray**, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai étudié le spectre de la décharge dans l'air, à la pression atmosphérique, de magnétos à haute tension, reliées à un éclateur à trois pointes. Les deux pointes entre lesquelles passe la décharge sont en nickel renfermant un peu de manganèse et 1 pour 100 de silicium; cet alliage est employé couramment dans la fabrication des bougies d'allumage.

Le spectre a été exploré depuis 6000 Å jusqu'à 2000 Å, partie à l'aide d'un appareil à optique de verre, partie à l'aide d'un petit spectrographe Hilger en quartz.

Le spectre diffère suivant la région de la décharge. A l'électrode positive, on observe des spectres de raies : celui de l'air, celui du nickel (spectre d'étincelle) avec quelques raies d'autres éléments (manganèse, silicium, magnésium, carbone, calcium, etc.) et des spectres de bandes : le second spectre positif de l'azote et le spectre γ de NO (observé jusqu'à 2063 Å).

Dans le corps de la décharge, la composition spectrale reste sensiblement la même.

A l'électrode négative, on retrouve les spectres de raies de l'air et du nickel, avec quelques raies des éléments cités plus haut; les spectres de bandes sont : le second spectre positif de l'azote, le spectre γ de NO et le spectre négatif de l'azote.

De nombreux facteurs modifient l'importance relative des spectres de raies et de bandes : type de la magnéto, longueur de la coupure à l'éclateur, développement du circuit de décharge, capacité de l'éclateur, disrupture, etc. Ceci montre que les conditions d'excitation des spectres peuvent varier dans de grandes limites.

La disrupture, c'est-à-dire une seconde coupure en série avant l'éclateur, augmente l'intensité des spectres de raies et diminue celle des spectres de bandes. Elle explique, en partie, les différences qu'on observe entre les spectres fournis par les magnétos à distribution par balai frotteur et ceux que donnent les magnétos à distribution par étincelle.

L'action d'une grande résistance intercalée dans le circuit de décharge est tout à fait remarquable : à mesure que la résistance croît, les raies métalliques et celles de l'air s'affaiblissent graduellement sur l'électrode positive et dans le corps de la décharge. Avec quelques centaines de mille ohms, il ne reste plus dans ces régions que les deux spectres de bandes signalés plus haut. A l'électrode négative, les raies de l'air et les raies d'étincelle du nickel (Ni^+) s'affaiblissent mais les raies d'arc du nickel demeurent ainsi que les trois spectres de bandes. Cette composition spectrale est celle qu'on observe avec la décharge dans les tubes à vide peu poussé, quand la lueur positive occupe la majeure partie du tube. J'ai indiqué dans une Note précédente [1] que la décharge d'une magnéto prenait justement l'aspect des tubes à vide peu poussé, quand le circuit

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2244.

comprenait une grande résistance. La comparaison peut donc être poussée plus loin : dans les deux phénomènes, la composition de la lumière émise est la même dans les régions correspondantes.

Le même phénomène a été observé dans plusieurs circonstances : par exemple, quand un condensateur de très faible capacité se décharge dans un circuit présentant une coupure et une grande résistance en série ([1]) ou encore, lors de la décharge dans l'air à la pression atmosphérique avec une grande densité de courant ([2]).

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectroscopique sur la constitution de la vapeur de soufre.* Note ([3]) de M. B. **Rosen** et Mlle **Nina Morguleff**, présentée par M. Charles Fabry.

La question de la constitution de la vapeur de soufre à des températures moyennes est encore loin d'être résolue définitivement. En particulier l'attribution des bandes larges dans l'ultraviolet proche et le violet (*système* C) à une molécule S_x a fait encore tout récemment l'objet de plusieurs recherches ([4]) et les résultats en sont en partie contradictoires. Rosen et Neven ([5]) ont admis la possibilité qu'il s'agisse en réalité, dans le domaine spectral en question, de deux systèmes indépendants : l'un consisterait en bandes larges formant une partie du système principal de S_2; l'autre serait une bande continue et appartiendrait selon toute vraisemblance à une molécule polyatomique intermédiaire entre S_8 et S_2. La superposition des deux systèmes expliquerait la complexité des phénomènes observés à différentes conditions de température et de pression.

Nous avons entrepris de vérifier cette hypothèse en faisant deux séries d'expériences :

1. Nous avons comparé l'absorption dans le domaine spectral ultraviolet du système principal de S_2 à l'absorption dans le domaine du système C pour deux températures différentes, 500 et 1000° C., et pour différentes pressions. Si les deux domaines spectraux correspondent à l'absorption par la même molécule, le rapport d'intensité dans ces deux domaines devrait être

---

([1]) J. Thomson, *Phil. Mag.*, 13, 1932, p. 824.

([2]) H. Thoma et L. Heer, *Z. f. Techn. Phys.*, 13, 1932, p. 464 et 14, 1933, p. 385.

([3]) Séance du 30 septembre 1936.

([4]) Voir M. Louis d'Or, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1026.

([5]) Rosen et Neven, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 663.

(en première approximation) indépendant de la pression. C'est bien ce que nous avons observé à 1000°. Il en est autrement à 500° : l'intensité relative dans les deux domaines varie notablement avec la pression, l'absorption dans le système C devenant à pression élevée de beaucoup plus intense que l'absorption dans les bandes du système principal de S_2 situées entre 3200-3500 Å.

La position et l'aspect général des bandes du système C à 500 et à 1000° étant identiques, il semble donc nécessaire d'admettre que ce ne sont pas les bandes elles-mêmes qui doivent être attribuées à la molécule S_6, mais bien un fond continu superposé dans la même région spectrale. Ce fond continu serait intense vers 500° et disparaîtrait vers 1000°.

2. Nous avons recherché si dans des conditions appropriées le fond continu hypothétique ne se prolongerait pas au delà du domaine des bandes. En effet, Dobbie et Fox (¹) ont observé à pression élevée une absorption s'étendant jusqu'à 5500 Å, tandis que nous n'avons jamais obtenu de bandes au delà de 4600 Å.

En travaillant à pression élevée avec un tube d'absorption de 30^{cm} de longueur nous avons observé une absorption continue se rattachant du côté des grandes longueurs d'onde à l'absorption dans le domaine du système C.

Dobbie et Fox (*loc. cit.*) ont signalé en 1919 qu'une augmentation de température à concentration constante a pour effet, au début, une augmentation d'absorption dans le visible; puis, après avoir passé par un maximum, l'absorption diminue. D'après ces auteurs la température correspondant au maximum est de 650° environ et ne dépend pas de la pression. Ce fait a déjà été souvent mentionné dans les recherches sur l'absorption du soufre, mais une explication adéquate n'avait pas encore été donnée. L'indépendance par rapport à la pression n'est évidemment qu'une première approximation et il paraissait intéressant d'étudier cet effet de plus près. Au lieu de travailler à concentration constante nous avons étudié l'effet de température à pression constante; ceci avait notamment l'avantage de permettre une comparaison directe avec les résultats de Preuner, Schupp et Brockmüller (²) concernant la pression partielle de S_8, S_6 et S_2 dans la vapeur du soufre.

La vérification de leurs calculs d'après les données spectroscopiques

---

(¹) *Roy. Soc. Proc.*, **95**, 1919, p. 484.

(²) *Zt. Phys. Ch.*, **64**, 1910, p. 129 et **81**, 1913, p. 129.

nécessite une recherche photométrique précise qui sera poursuivie dans notre laboratoire. Cependant il est déjà possible d'affirmer que l'intensité du fond continu entre 4500 et 6000 Å en fonction de la température et de la pression varie en première approximation comme la pression partielle de S_6, calculée par Preuner, Schupp et Brockmüller. Ceci ne peut toutefois pas encore être considéré comme une preuve définitive de l'exactitude de leurs calculs, mais confirme que le fond continu est réellement indépendant du système C, le développement de ce dernier ne montre en effet aucun parallélisme avec l'abondance de la molécule S_6. L'étude des clichés correspondant à différentes conditions de température et de pression montre nettement que le fond continu n'est pas limité au domaine 4500-6000 Å, mais se prolonge plus loin vers les courtes longueur d'onde, dans la région des bandes du système C. L'intensité de ces derniers doit donc nécessairement être fortement influencée par le fond, comme nous l'avons démontré par la première série d'expériences décrite ci-dessus.

En résumé, nous avons donné des preuves supplémentaires de l'existence entre 3600 et 6000 Å de deux systèmes d'absorption du soufre : l'un est formé de bandes qui d'après les recherches antérieures constituent probablement une partie du système principal de S_2 ; l'autre consiste en un fond continu dont l'intensité considérée comme fonction de la pression et de la température varie en première approximation de la même façon que la pression partielle de S_6, d'après les calculs de Preuner, Schupp et Brockmüller.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Sur les écoulements d'eau, sous pression constante, à travers une masse de béton.* Note [1] de M. **François Grisel**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans le but d'essayer de contribuer à l'étude de la perméabilité des bétons, nous avons procédé à une série d'expériences sur le passage d'eau sous pression à travers une masse de béton simplement pilonné et conservé à l'air. Les compositions des différents bétons expérimentés sont celles employées couramment dans le béton armé et les travaux publics. L'eau utilisée a été prise sans précautions spéciales sur la conduite de distribution urbaine.

(1) Séance du 7 décembre 1936.

Le dispositif expérimental, permettant une pression maximum de 8kg par centimètre carré, est le suivant : au moyen d'une bouteille d'air comprimé, un certain volume d'eau est soumis à une pression constante. Cette eau sous pression est en contact avec la face supérieure d'un échantillon cubique de béton placé dans une cuve évidée à sa partie inférieure. Une étanchéité parfaite est assurée en coulant du brai entre les faces verticales du cube et les parois latérales de la cuve. Une éprouvette graduée permet de recueillir l'eau qui a traversé le béton de part en part. La lecture du volume d'eau écoulé se faisait toutes les 24 heures.

Si nous désignons par Q le débit, c'est-à-dire le quotient du volume d'eau recueilli par l'intervalle de temps séparant deux lecture consécutives, et si nous portons en ordonnées les différentes valeurs obtenues après des temps successifs, le graphique qui en résulte est représentatif, en fonction du temps, des écoulements d'eau à travers l'échantillon de béton expérimenté.

Il y a lieu de considérer sur ce graphique deux parties distinctes. La première est relative à l'établissement du régime : les débits vont en croissant à partir de la mise en pression initiale jusqu'à une certaine valeur maximum correspondant à la pleine imprégnation du béton. Par exemple, dans une série d'expériences et pour une pression constante de 8kg par centimètre carré, les débits maximums sont atteints, suivant les échantillons, entre le deuxième et le quatrième jour de la mise en pression, période de perturbation relativement courte par rapport à la seconde partie. A partir de ce maximum le graphique présente continuellement une allure hyperbolique par rapport aux axes des débits et des temps : c'est cette seconde partie qui est seule intéressante au point de vue pratique puisqu'elle renseigne sur les variations de perméabilité dans un béton complètement imprégné.

D'après toute une série d'expériences nous avons observé qu'à partir du temps correspondant au maximum du débit, les produits des débits par les temps étaient sensiblement constants; le graphique semble donc se confondre avec la branche d'hyperbole équilatère ayant pour équation

$$Q.t = K^2. \tag{1}$$

A chaque échantillon correspond un coefficient K^2. Ce coefficient nous semble présenter un intérêt particulier puisqu'il permettrait de caractériser la perméabilité d'un échantillon donné de béton.

Grâce à l'observation précédente nous avons pu trouver une méthode simple pour obtenir ce coefficient.

A cet effet, si nous désignons par dV le volume d'eau recueilli pendant l'intervalle de temps dt, nous pouvons écrire

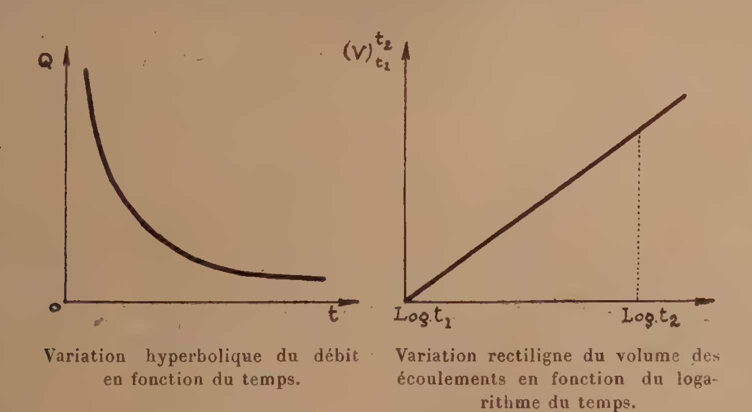
$$(2) \qquad dV = Q.dt = K^2 . \frac{dt}{t}.$$

L'intégration de cette équation, entre deux temps t_1 et t_2 choisis après le temps correspondant au maximum du débit donne

$$(3) \qquad (V)_{t_1}^{t_2} = K^2 (\text{Log}\, t)_{t_1}^{t_2}.$$

Le volume d'eau écoulé est une fonction linéaire du logarithme du temps. Or le graphique résultant de nos expériences est effectivement très sensiblement rectiligne. Le graphique hyperbolique précédent se trouve donc confirmé puisque l'équation (3) est la conséquence de l'équation (1).

L'intérêt de l'équation (3) réside dans le fait que le coefficient angulaire K^2 de la droite est précisément égal à la constante de l'hyperbole équilatère. Il en résulte un procédé permettant de connaître simplement le coefficient K^2 : il suffit, en effet, de relever le volume d'eau écoulé pendant un temps déterminé, on en déduit immédiatement le coefficient angulaire de la droite et par suite les graphiques rectiligne et hyperbolique ci-dessous.



Variation hyperbolique du débit en fonction du temps.

Variation rectiligne du volume des écoulements en fonction du logarithme du temps.

Ces résultats ont été confirmés par de nombreuses expériences et également vérifiés par M. Gazel : il semble donc possible de caractériser la perméabilité, sous pression constante, d'un échantillon de béton de composition normale par un coefficient obtenu simplement par la lecture du volume d'eau écoulé pendant un intervalle de temps relativement court.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de l'oxydation du cuivre à haute température*. Note de M. GABRIEL VALENSI, présentée par M. Georges Urbain.

Aucun des travaux nombreux, jusqu'ici consacrés à la cinétique de l'oxydation du cuivre, n'en constituait une *étude complète*, c'est-à-dire poursuivie jusqu'à la formation intégrale de l'oxyde CuO, thermodynamiquement le plus stable. Les considérations théoriques qui ont fait l'objet d'une Note précédente ([1]) m'ont donc amené à reprendre *expérimentalement* cette question. Les essais ont été réalisés sur des lames de cuivre électrolytique de $0^{mm},1$ d'épaisseur, sous une pression d'oxygène de 76^{cm} de mercure, et à diverses températures ([2]).

a. La transformation comporte deux étapes. Les deux oxydes Cu^2O, CuO *se forment d'abord simultanément et le carré de la quantité d'oxygène fixé augmente proportionnellement au temps. Cette croissance se ralentit ensuite de plus en plus, à partir du moment où, le métal pur ayant disparu, l'oxyde cuivrique peut seul se former aux dépens de l'oxydule.*

Les figures 1, 2, 3, qui expriment la variation chronométrique du carré de la quantité m d'oxygène absorbé (en atomes-grammes par atome-gramme de cuivre) traduisent bien deux allures nettement différenciées. La première, rectiligne, justifie la loi parabolique. La seconde, curviligne, accuse une concavité effectivement tournée vers les faibles oxydations, pour des valeurs de m toujours supérieures à 0,5.

b. Durant la première période, l'influence de la température sur la vitesse d'oxydation n'est pas conforme à la loi d'Arrhénius.

La figure 4, établie en coordonnées $[\log\alpha, 1/T]$, représente la variation du coefficient α (*nombre de grammes-carrés d'oxygène absorbés par centimètre-carré-heure*) en fonction de la température absolue T. L'allure, non rectiligne, exclut la loi d'Arrhénius. Ce fait, en accord avec les travaux antérieurs, ne nécessite nullement l'hypothèse d'un changement de mécanisme, à laquelle divers auteurs ([3]) s'étaient ralliés.

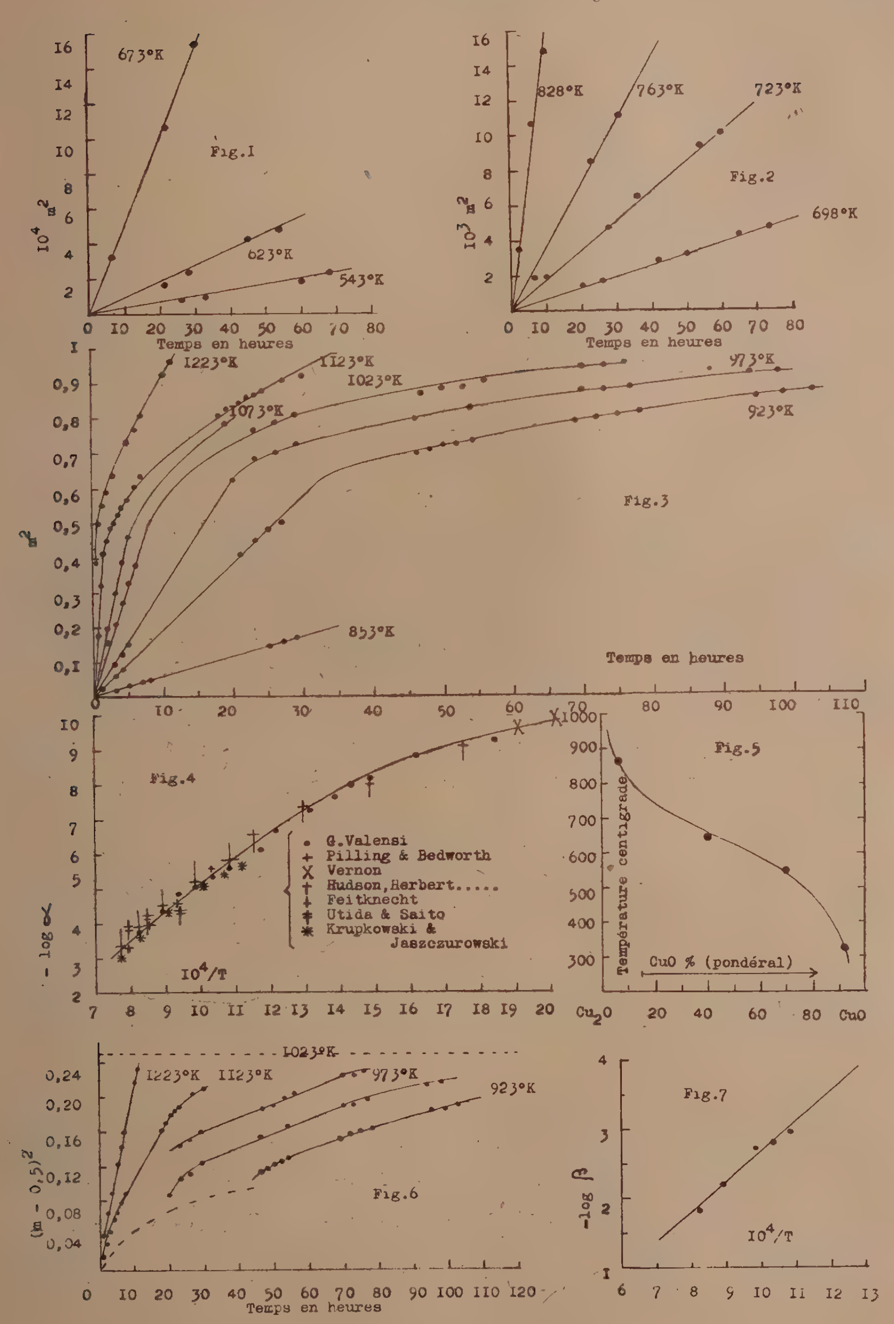
c. Le rapport des quantités des deux oxydes formés à une même température demeure constant, tant qu'il subsiste du métal inaltéré.

C'est ce qui ressort des analyses suivantes, effectuées sur divers produits d'oxydation obtenus à 860° C. :

([1]) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1154 et 1252.

([2]) Pour la technique voir G. VALENSI, *Bull. Soc. ch.*, 5e série, **3**, 1936, p. 1405.

([3]) Par exemple F. J. WILKINS et E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, A, **128**, 1930, p. 394.


Fig.1
673°K
623°K
543°K
$10^4 m^2$
Temps en heures
Fig.2
828°K
763°K
723°K
698°K
$10^3 m^2$
Temps en heures
Fig.3
1223°K
1123°K
1023°K
1073°K
973°K
923°K
853°K
m^2
Temps en heures
Fig.4
G.Valensi
Pilling & Bedworth
Vernon
Hudson, Herbert.....
Feitknecht
Utida & Saito
Krupkowski & Jaszczurowski
- log α
$10^4/T$
Fig.5
Température centigrade
CuO % (pondéral)
Cu_2O
CuO
Fig.6
1023°K
1223°K
1123°K
973°K
923°K
$(m - 0,5)^2$
Temps en heures
Fig.7
-log β
$10^4/T$

Degré d'oxydation *m*.	Oxygène dans le produit d'oxydation.
	%
0,088	11,83
0,265	11,66
0,344	11,72
Moyenne	11,7

La figure 5 montre de plus comment varie la composition des couches, avec la température. Les prélèvements étant assez difficiles, ces résultats ne sont qu'approximatifs; ils prouvent cependant que si l'oxydule prédomine aux températures les plus hautes, l'oxyde cuivrique est au contraire le plus abondant aux températures moyennes.

d. La quantité $(m - 0,5)^2$ *varie linéairement en fonction du temps, durant la deuxième période.*

Il en est bien ainsi durant la plus grande partie de cette seconde période dont la figure 6 indique les limites en pointillés. Toutefois, certains écarts se manifestent au début et à la fin (pour *m* compris entre 0,96 et 1). Ces perturbations, au voisinage de l'évanouissement d'une phase, peuvent s'expliquer par le fait que les interfaces, qui tendent à s'adapter aux irrégularités de structure, sont probablement légèrement ondulées. Au moment de la disparition de la phase centrale, leur surface s'annulerait donc *progressivement* et non brusquement comme le voudrait la théorie.

e. Les coefficients angulaires β *des droites représentant la variation chronométrique de* $(m - 0,5)^2$ *durant la deuxième période, sont liés à la température, par la loi d'Arrhénius.*

C'est ce qui ressort de la figure 7, qui, établie en coordonnées [$\log\beta$, $1/T$], représente la variation de ces coefficients angulaires en fonction de la température absolue T.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la stabilité des solutions solides entre les protoxydes de fer et de cobalt.* Note [1] de M. **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Urbain.

L'étude cinétique de la décomposition du protoxyde de fer [2] nous a conduit à examiner les modifications apportées à la stabilité de ce corps par dissolution de protoxydes métalliques isomorphes. Nous nous sommes

---

[1] Séance du 7 décembre 1936.

[2] J. Bénard et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 1936, 202, p. 1336.

adressé en premier lieu au protoxyde de cobalt qui possède un motif cristallin identique (type BI de Ewald et Herman) et un paramètre très voisin ($FeO : a = 4,29$ Å — $CoO : a = 4,25$ Å).

Les cristaux mixtes FeO.CoO sont préparés par recuit prolongé d'un mélange des deux oxydes à 900° dans une ampoule scellée vide d'air et amenés par trempe à la température ambiante. L'examen aux rayons X révèle pour toutes les teneurs la présence d'une phase unique dont le paramètre varie linéairement d'un oxyde à l'autre. Ainsi se trouve confirmée la miscibilité totale dans l'état solide de FeO et CoO.

L'étude de la décomposition de cette solution solide par l'analyse thermomagnétique et les diagrammes de Debye-Scherer montre que la température pour laquelle la réaction

$$(1) \qquad 4\,FeO = Fe + Fe^3O^4$$

est réversible (570°) (¹) s'élève lorsque croît la teneur en protoxyde de cobalt, et atteint 880° lorsque la composition des cristaux mixtes correspond sensiblement au rapport stoechiométrique $3\,FeO + CoO$; elle reste alors stationnaire puis décroît pour les teneurs supérieures (voir figure).

Dans la zone d'instabilité des cristaux mixtes, le fer provenant de la décomposition de FeO réduit le protoxyde de cobalt suivant la réaction secondaire

$$(2) \qquad CoO + Fe = FeO + Co,$$

de sorte que la réaction globale peut s'écrire

$$(3) \qquad \text{Solution solide } (3\,FeO + CoO) = Fe^3O^4 + Co.$$

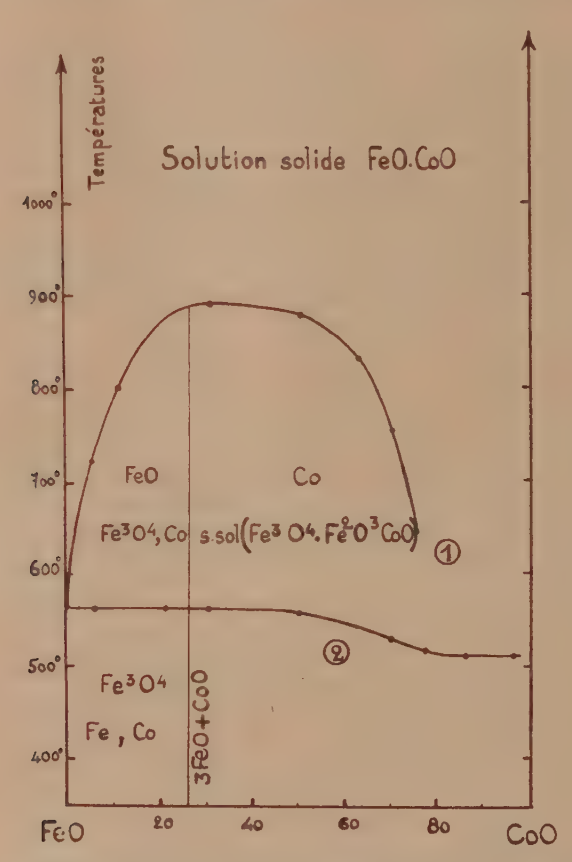
Cette réaction, qui se substitue à la réaction (1), devient réversible à des températures qui varient avec la concentration en CoO.

La présence de cobalt libre est révélée par l'analyse thermomagnétique et les rayons X; nous avons pu montrer que son apparition était bien liée au processus indiqué en étudiant séparément les réactions (2) et (3) dans chaque sens. On constate que la réduction de CoO par le fer est complète dans les conditions des essais et que celle de la magnétite par le cobalt est bien réversible aux températures indiquées par le diagramme.

On est donc conduit à distinguer, pour les teneurs en CoO inférieures à la composition $3\,FeO + CoO$, les zônes suivantes :

(¹) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 1921, **172**, p. 152.

a. Au-dessus de la courbe d'équilibre, domaine de la solution solide homogène.



Courbe 1. — Températures d'équilibres des systèmes du type $4\,FeO = Fe + Fe\,3\,O4$.
Courbe 2. — Températures des points de Curie de la magnétite et de ses solutions solides.

b. Entre cette courbe et l'horizontale 570°, domaine de la magnétite du cobalt et du protoxyde de fer en excès.

c. Au-dessous de 570°, domaine de la magnétite, du cobalt et du fer. Au delà de ce rapport, l'excès de protoxyde de cobalt se dissout dans la magnétique sous forme de ferrite de cobalt; nous aurons prochainement l'occasion de préciser la nature de cette solution solide dont la formation se traduit par un abaissement du point de Curie de Fe^3O^4 et une diminution de son paramètre cristallin; elle tend du reste vers le ferrite pur, comme l'indique le point de Curie limite.

Nous avons fait les mêmes études avec différents protoxydes. Les uns qui, comme la magnésie et le protoxyde de nickel, possèdent un paramètre cristallin inférieur à celui de FeO, agissent dans le même sens que l'oxyde de cobalt en augmentant son domaine d'instabilité. D'autres, tels que ceux de manganèse et de calcium dont le paramètre est supérieur à celui de FeO, agissent au contraire en sens inverse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur les conditions de possibilité d'une réaction hétérogène avec phase gazeuse, en cas de miscibilité des phases condensées.* Note de M. **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Urbain.

Théoriquement, tout au moins, la thermodynamique permet de déterminer *a priori* les conditions de possibilité d'une réaction hétérogène, toutes les fois que les phases condensées sont constituées par des corps purs. En pratique, on sait que la formule simplifiée de Nernst fournit des résultats assez satisfaisants et constitue par là même un guide précieux pour toute étude expérimentale des réaction de ce genre.

Il n'en est malheureusement plus de même lorsque les corps condensés se dissolvent réciproquement. Et ceci est d'autant plus regrettable que, les conditions d'équilibre dépendant alors de la composition des phases condensées, l'étude expérimentale de tels systèmes est elle-même beaucoup plus longue et plus délicate.

Je me suis demandé s'il ne serait pas possible de déterminer, ne fusse que très approximativement, les conditions d'équilibre d'une réaction mettant en jeu des phases condensées mixtes, à partir de celles que l'on peut calculer en négligeant la miscibilité. Autrement dit, en prenant un exemple concret, ayant calculé grâce à la formule de Nernst la pression π_{O^2} d'oxygène théoriquement suffisante pour réaliser l'oxydation du nitrite de sodium en nitrate, suivant la réaction supposée monovariante,

$$2\,NO^2Na_{liq} + O^2 = 2\,NO^3Na_{liq} + 46^c,4 \qquad \left(\pi_{O^2} = \frac{1}{K}\right),$$

est-il possible de fixer l'ordre de grandeur de la pression p_{O^2} qu'il sera réellement nécessaire d'employer pour obtenir une oxydation complète, sachant que le nitrite et le nitrate de sodium sont entièrement miscibles à la température de la réaction? Plus modestement même, p_{O^2} est-il très différent de π_{O^2} et de quels facteurs principaux dépend l'écart de ces deux

pressions? Ces différents points n'ayant à ma connaissance jamais été précisés, il m'a paru intéressant de les examiner.

A cet effet, appliquons la loi d'action de masse au système précédent, en admettant que la réaction a lieu entièrement en phase gazeuse. Désignant par p_1 et p_2 les pressions partielles du nitrite et du nitrate de sodium, et admettant que leurs vapeurs sont monomoléculaires, nous obtenons

$$(1) \qquad k = \frac{p_2^2}{p_1^2 p_{O_2}},$$

formule applicable à tous les cas, qu'il y ait ou non miscibilité. Nous voyons de suite que si nous connaissions le diagramme d'équilibre vapeur mixte, liquide mixte, le problème serait entièrement résolu. Mais cela n'ayant évidemment jamais lieu, nous ferons l'hypothèse (sans doute dans bien des cas assez éloignée de la réalité) que le mélange liquide est un mélange idéal.

Les tensions de vapeur p_1 et p_2 étant alors proportionnelles aux fractions moléculaires N_1 et N_2 des constituants 1 et 2 dans le mélange, on peut écrire $p_1 = N_1 P_1$, $p_2 = N_2 P_2$, $N_1 + N_2 = 1$, p_1 et p_2 étant les tensions de vapeur saturante des corps purs à la température de l'expérience. La loi d'action de masse (1) devient alors

$$k = \frac{P_2^2 N_2^2}{P_1^2 N_1^2 \cdot p_{O_2}}, \qquad \text{soit encore} \quad \frac{P_1^2}{P_2^2} k = K = \frac{1}{p_{O_2}} \frac{N_2^2}{N_1^2},$$

où K a la même valeur que si les phases condensées n'étaient pas miscibles, soit $1/\pi_{O_2}$. On en déduit $p_{O_2} = \pi_{O_2} \times N_2^2/N_1^2$, soit pour un cas quelconque

$$(2) \qquad p = \pi \frac{N_2^{\nu_2}}{N_1^{\nu_1}} \cdots$$

Lorsque la réaction est très avancée, dans le sens de la fixation du gaz, N_2 est voisin de l'unité, N_1 est au contraire très petit; pour être totale, la réaction devra donc être effectuée sous une pression très supérieure à celle que l'on calcule en négligeant la miscibilité. On voit de plus que le terme correctif sera d'autant plus important que les coefficients réactionnels des composés condensés seront eux-mêmes plus grands. Ainsi, si l'on veut réaliser une réaction complète à 1 pour 100 près ($N_1 = 0,01$) il faudra l'effectuer sous une pression de 100π si $\nu_1 = 1$, de 10000π si $\nu_2 = 2$, (valeur expérimentale pour l'oxydation du nitrite de sodium : 13000π), de 1000000π si $\nu_1 = 3$. Bien qu'il ne faille pas attribuer à ces chiffres une

rigueur qu'ils sont bien loin d'avoir, ils présentent cependant l'intérêt de chiffrer grossièrement l'importance du phénomène et de mettre en relief le rôle capital des coefficients réactionnels des corps condensés.

Sous réserve que les vapeurs soient bien monomoléculaires, la combinaison de l'équation (2) et la formule de Nernst doit permettre de se faire une idée *a priori* sur les conditions d'équilibre de ces systèmes bivariants, en fonction de la composition de la phase condensée. La dissociation du nitrate de sodium ayant été l'objet d'une fort belle étude expérimentale [1], j'ai calculé la température de dissociation commençante des mélanges de nitrate et de nitrite étudiés par Centnerszwer, afin de les comparer aux résultats expérimentaux :

Composition (NO^2Na pour 100)	1.	2.	3.	5.
Température observée (sous 260^{mm})	539	547	562	567
Température calculée (sous 260^{mm})	547	587	612	647
Température calculée en négligeant la miscibilité		940°		

Comme il fallait s'y attendre, la concordance est loin d'être rigoureuse. On voit cependant que la théorie rend compte de l'allure générale du phénomène.

Inversement, on voit qu'il n'est pas possible, connaissant la tension de dissociation d'un corps pur, de calculer une chaleur de réaction au moyen de la formule de Nernst lorsque les produits de la dissociation sont solubles dans ce corps pur. Les valeurs ainsi obtenues seraient toujours par défaut, et cela d'autant plus que les coefficients réactionnels des composés condensés seraient plus grands. Pour $\nu = 1$, l'ordre de grandeur de Q serait à peu près respecté; mais déjà pour $\nu = 2$, l'erreur serait énorme. Dans le cas du nitrate de sodium, on trouverait $28^c,5$ au lieu de $46^c,4$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la corrosion des assemblages.* Note de MM. **Jean Cournot** et **Marc Baudrand**, présentée par M. Léon Guillet.

La présente Note résume les résultats obtenus dans la première partie d'une recherche entreprise à l'instigation de la Commission française aéronautique d'étude de la corrosion en vue de préciser les phénomènes électrochimiques de corrosion sur assemblages et les méthodes d'autoprotection.

---

(1) Centnerszwer, *J. Chem. phys.*, 27, 1930, p. 9.

Nous avons commencé par les assemblages de rivetage, les métaux assemblés étant (tôles de 10/10^{mm} d'épaisseur) :

Trois alliages légers : alliage à haute résistance (Cu = 3,8, Si = 0,4, Fe = 0,5, Ni = 0,5, Cr = 0,5) trempé et revenu, le même plaqué d'aluminium très pur, un alliage à 9,4 pour 100 de magnésium (Mn = 0,4, Fe = 0,3, Si = 0,1);

Quatre aciers : acier inoxydable à 7,70 pour 100 de nickel et 17,92 pour 100 de chrome (C = 0,12) hypertrempé, acier chrome-molybdène (C = 0,23, Cr = 0,98, Mo = 0,33) normalisé, acier nickel-chrome demi-dur (C = 0,35, Ni = 2,94, Cr = 0,76) trempé à l'huile à 850° et revenu à 650°, acier nickel-chrome autotrempant (C = 0,35, Ni = 3,03, Cr = 2,87) trempé à l'air à 850° et revenu à 650°.

Les rivets étaient de trois types (4^{mm} de diamètre de corps) :

alliage léger à haute résistance ci-dessus;

le même, cadmié par électrolyse;

acier inoxydable ci-dessus.

Les éprouvettes (plaquettes de 90 × 120^{mm}) étaient décapées, dégraissées, lavées, sablées (tamis de 80) et essayées en immersion totale verticale dans l'eau de mer artificielle dont la concentration était maintenue conformément aux prescriptions de la commission; température des essais : 20°; temps : 1680 heures; résultats exprimés par :

observation de la progression d'attaque et photographie;

essai coloriscopique Prot;

mesure de la perte de poids;

abaissement des caractéristiques mécaniques à la traction et à l'emboutissage.

Une étude initiale du rivetage lui-même a nettement montré la supériorité du rivetage à la presse sur le rivetage au marteau; si les résistances mécaniques sont du même ordre lorsque les rivetages sont convenablement exécutés, les coupes macrographiques révèlent un aspect et une répartition de l'écrouissage et des tensions beaucoup plus homogènes, et la tenue à la corrosion est meilleure, dans le cas du rivetage à la presse; voici quelques-uns des résultats obtenus :

		Perte de poids (gr/m²/h).		Perte de résistance °/₀.		Perte de flèche °/₀.	
Tôle.	Rivet.	Presse.	Martelage.	Presse.	Martelage.	Presse.	Martelage.
All. léger HR	All. léger HR	5,1	5,6	5,1	26,2	1,94	18,1
Acier inoxyd.	Acier inoxyd.	0,88	2,03	5,1	11,6	8,9	16,8

Nous avons ensuite étudié la corrosion d'assemblages de deux tôles de même nature avec les trois espèces de rivets (rivetage à la presse); le tableau ci-après donne quelques moyennes de résultats; dans chaque cas, le nombre supérieur représente la perte de poids, les deux autres, la perte de résistance pour 100 et la perte de flèche pour 100 à l'emboutissage :

Rivets.	Alliage léger HR.	All. léger HR plaqué Al.	All. léger au magnésium.	Acier inoxydable.	Acier chrome-molybdène.	Acier nickel-chrome demi-dur.	Acier Ni-Cr auto-trempant.
All. léger HR.	4,1	8,3	12,3	0,15	38,2	34,2	34,1
	19,2 13,5	5,98 18,9	14,6 8,42	8,93 20,7	11,4 15,9	6,7 11,3	11,9 24,8
All. léger HR cadmié	3,3	5,7	9,6	0,21	41,3	42,7	36,2
	18,0 17,4	4,35 26,7	11,6 11,6	8,93 19,7	15,4 17,6	10,4 13,2	14,1 24,8
Acier inoxydable.	4,8	8,9	11,9	0,46	43,0	47,0	39,8
	24,0 20,0	6,52 21,1	13,6 10,5	8,73 22,1	17,0 24,4	11,0 16,0	15,0 28,6

On voit que, pour l'assemblage d'alliages légers, les rivets cadmiés donnent les meilleurs résultats, ceux d'acier étant les moins indiqués; ceci est conforme aux prévisions théoriques. Pour l'assemblage d'aciers, les rivets en alliage léger sans cadmium donnent une autoprotection meilleure; les rivets d'acier sont moins favorables au point de vue tenue à la corrosion, mais ils amènent une sécurité mécanique supérieure.

Nous poursuivons nos recherches sur la corrosion des assemblages hétérogènes rivés et sur les assemblages soudés.

PHYSICOCHIMIE. — *Variation des coefficients d'absorption de l'ozone et température de la haute atmosphère.* Note de M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Charles Fabry.

J'ai comparé [1] les coefficients d'absorption de l'ozone à la température de $+20°$C. à ceux du même gaz à la température de $-80°$C. dans la région des bandes de Huggins. J'ai montré qu'en général, les coefficients des maxima d'absorption ne varient pas et j'ai donné pour les minima d'absorption le rapport α_λ des coefficients d'absorption à -80 à ceux à $+20°$C.

Je me suis alors proposé d'étudier la loi de variation des minima d'absorption entre $+20°$ et $-80°$C. Pour cela j'ai utilisé le dispositif expérimental suivant : un cryostat, décrit par Lalande [2], se compose de de deux vases de Dewar concentriques entre lesquels on peut introduire de l'air liquide. A l'intérieur du plus petit vase se trouve le bloc thermostatique en cuivre qui consiste en un cylindre creux entouré d'un enrou-

(1) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1426.
(2) *J. Chimie physique*, **31**, 1934, p. 456

lement chauffant et d'un serpentin pouvant être rempli de pentane en vue d'assurer la régulation. Avec ce dispositif il est donc possible d'avoir toutes les températures comprises entre la température ambiante et — 150° environ. A l'intérieur du cylindre en cuivre se trouve placée verticalement une cuve cylindrique en quartz. Elle est surmontée d'un tube en pyrex de même diamètre dépassant suffisamment le cryostat et dont la partie supérieure est fermée par une lentille destinée à rendre parallèle la lumière issue d'un tube à hydrogène convenablement placé. La lumière ayant ainsi traversé la cuve qui renferme l'ozone se réfléchit sur un miroir aluminisé placé à 45°, puis sur un autre miroir à 45° et sort verticalement du cryostat par un tube analogue au premier; ce tube est fermé par un prisme à réflexion totale qui renvoie la lumière sur une lentille, qui la concentre sur la fente d'un spectrographe.

La chambre thermostatique est donc complètement fermée et l'ensemble est disposé de façon à rendre impossible tout dépôt de givre sur le trajet de la lumière.

Le spectrographe utilisé est un Hilger E3 donnant une dispersion de 18 Å par millimètre vers 3260 Å, c'est-à-dire environ trois fois plus dispersif que le spectrographe E31 employé au cours du précédent travail.

Le tableau suivant donne, pour les minima d'absorption, les rapports α_λ des coefficients à — 80°C., à ceux à + 20°C. :

λ.......	3359.	3326.	3295.	3268.	3239.	3213.	3190.	3168.	3151.	3130.	3110.
α_λ.........	0,40	0,44	0,46	0,50	0,51	0,67	0,72	0,77	0,85	0,92	0,99

Bien que l'allure de la variation de ces rapports en fonction de la longueur d'onde soit semblable à celle obtenue précédemment, on voit que les valeurs correspondantes des rapports sont sensiblement différentes, ce qui met en évidence l'influence de la dispersion du spectrographe.

Mais il résulte des comparaisons opérées entre + 20° et 0°, — 20°, — 40°, — 60°, — 80° que *les coefficients d'absorption des minima diminuent suivant une loi linéaire dans cet intervalle de température.*

Il est alors possible de déterminer la température moyenne de l'ozone atmosphérique d'après les mesures que j'ai effectuées avec les étoiles en collaboration avec MM. Barbier et Chalonge (¹) et aussi d'après les mesures de M. Dufay (²) avec le ciel bleu au zénith.

(¹) *Revue d'Optique*, **14**, 1935, p. 425.

(²) *Quarterly Journal Roy. Meteo. Soc.*, 62 (supp.), 1936, p. 27.

Bien que l'on doive s'attendre à une différence, tenant à ce que la lumière ne suit pas le même trajet dans les deux cas, il est impossible de la mettre en évidence à cause de l'imprécision des mesures. Mais, dans l'un et l'autre cas, on trouve pour la température de l'ozone atmosphérique une valeur moyenne de — 30°C.

Si maintenant nous prenons la distribution verticale de l'ozone trouvée expérimentalement par Regener [1] à l'aide de ballons-sonde et la variation de la température en fonction de l'altitude mesurée à l'aide d'appareils semblables par Gamba [2], on voit que :

14/100e de l'ozone, situés au-dessous de 11^{km}, sont à une température moyenne de — 30°C.

60/100e, compris entre 11 et 30^{km} sont à une température moyenne de — 52°C.

On trouve alors que le reste de l'ozone atmosphérique, soit 26/100e, est à une température moyenne de + 20°C.

Il faut donc supposer que, au-dessus de 30^{km}, il y a un relèvement de la température qui doit être suffisamment grand pour élever la moyenne de — 52° à + 20°C. C'est une confirmation des résultats auxquels on est arrivé par la considération de la propagation anormale du son [3], la disparition des météorites [4] et les phénomènes crépusculaires [5].

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons des nitroprussiates et l'hexaméthylènetétramine.* Note de M. **Emmanuel Voyatzakis**, présentée par M. Georges Urbain.

L'hexaméthylènetétramine, de caractère faiblement basique, donne, avec les sels minéraux et certains sels complexes, des combinaisons cristallisées.

Barbieri [6] a décrit les combinaisons de ferrocyanures mixtes de calcium et de métaux alcalins avec l'hexamétylènetétramine, répondant aux formules

$$Fe(CN)^6CaK^2.2(CH^2)^6N^4, 6H^2O,$$
$$Fe(CN)^6CaK^2.(CH^2)^6N^4, 6H^2O.$$

---

(1) *Physik. Zeits.*, **35**, 1934, p. 788.
(2) *Variazione degli elementi meteorologici con l'altitudine*, Torino, 1918.
(3) Whipple, *Quat. Journ. Roy. Meteo. Soc.*, **58**, 1932, p. 471.
(4) Lindemann et Dobson, *Proc. Roy. Soc.*, **102**, 1923, p. 411.
(5) Link, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 78.
(6) *Gazz. Chim. Ital.*, **60**, 1930, p. 229-243.

Récemment, L. Debucquet et L. Velluz [1] ont préparé quelques combinaisons nouvelles de cette base organique avec les chromates, bichromates, ferri- et ferrocyanures calciques et magnésiens.

D'autre part G. Scagliarini [2] isole les sels de Cd, de Zn, de Ni et de l'hexaméthylènetétramine de l'ion tétravalent

$$[Fe(CN)^5NOSO^3]^{IV}.$$

Nous avons préparé les nitroprussiates des métaux alcalins, des alcalinoterreux, du magnésium et de l'hexaméthylènetétramine répondant aux formules

$$ME^{II}Fe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, nH^2O,$$
$$ME^{II}Fe(CN)^5NO.(CH^2)^6N^4, nH^2O.$$

On obtient, suivant le mode opératoire *a*, les combinaisons contenant 2^{mol} d'hexaméthylènetétramine; préparées suivant le mode *b*, elles n'en contiennent qu'une seule.

a. A une solution concentrée et chaude de sel alcalin ou alcalinoterreux et d'hexa, on ajoute une solution de nitroprussiate de sodium. Il se forme presque immédiatement un précipité cristallin, ou essore, on lave à l'alcool et sèche à l'air.

On obtient des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau, insolubles dans les solvants organiques usuels. Les acides minéraux les décomposent en libérant le formol de la base organique.

1. $CaFe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 8H^2O$. Cristaux roses solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 8,5; Ca 6,2; N 28,75; calculé pour 100 : Fe 8,2; Ca 5,8; N 28,8.

2. $SrFe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 6H^2O$. Cristaux rougeâtres.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 8,5; Sr 12,6; calculé pour 100 : Fe 8,08; Sr 12,6.

3. $BaFe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 4H^2O$. Cristaux rougeâtres.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 8,1; Ba 20,1; Base, 37,8; calculé pour 100 : Fe 7,9; Ba 19,4; Base 38,2.

4. $MgFe(CN)NO.2(CH^2)^6N^4, 7H^2O$. Cristaux roses pâles.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 9,07; Mg 3,07; N 30,3; calculé pour 100 : Fe 8,6; Me 3,7; N 30,3.

5. $K^2Fe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 3H^2O$. Cristaux rougeâtres.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 9,3; Base 43,8; calculé pour 100 : Fe 8,9; Base 44,6.

6. $Na^2Fe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 4H^2O$. Cristaux un peu plus rougeâtres que les précédents.

Analyse. — Trouvé pour 100 : Fe 9,5; Ba 44,7; calculé pour 100 : Fe 9,1; Base 45,6.

---

(1) *Bul. Soc. chim. Fr.*, 53, 1933, p. 1288-1291.

(2) *Atti Lincei*, 22, 1935, p. 155-159.

7. $Li^2Fe(CN)^5NO.2(CH^2)^6N^4, 3H^2O$. Pour préparer ce sel, on emploie une solution concentrée de sulfate de lithium et d'hexaméthylènetétramine et de nitroprussiate de sodium. Il se forme des cristaux rose pâle (*Analyse :* trouvé pour 100 : Fe, 9,4; Li, 2,2; calculé : Fe, 9,5; Li, 2,3).

b. Si l'on emploie des solutions diluées de sels alcalino-terreux et de magnésium, et que l'on ajoute à ces solutions des solutions concentrées de nitroprussiate de sodium, on obtient des cristaux contenant une seule molécule d'hexaméthylènetétramine.

Ces composés sont stables à l'air; ce sont des cristaux rouges, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

On a obtenu ainsi :

8. $CaFe(CN)^5NO.(CH^2)^6N^4, 4H^2O$. Cristaux rouges (*Analyse :* trouvé pour 100 : Fe, 11,9; Ca, 8,4; Base, 29,04; calculé : Fe, 11,9; Ca, 8,5; Base, 29,9).

9. $SrFe(CN)^5NO.(CH^2)^6N^4, 5H^2O$. Cristaux rouge sang (*Analyse :* trouvé pour 100 : Fe, 10,7; Sr, 15,89; N, 26,01; calculé : Fe, 10,4; Sr, 16,4; N, 26,2).

10. $MgFe(CN)^5NO.(CH^2)^6N^4, 6H^2O$. Cristaux roses (*Analyse :* trouvé pour 100 : Fe, 11,3; Mg, 4,9; base, 29,3; calculé : Fe, 11,4; Mg, 4,9; base, 28,7).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application à l'échelle microanalytique des méthodes d'analyse quantitative organique par hydrogénation.* Note (¹) de Mlle **Alice Lacourt**, présentée par M. Marcel Delépine.

La présente Note montre que l'on peut réaliser à l'échelle microanalytique les dosages par hydrogénation de l'azote, du soufre, des halogènes et de l'oxygène.

Les trois premiers conduisent à des résultats approchés à ±0,3 pour 100 près. La substance (de 4 à 5^{mg}) est pesée au 0,001 de milligramme, les solutions titrées 0,01 *n* sont prélevées au moyen de microburettes en verre épais, à écoulement capillaire très fin et munies de robinet. Ces instruments sont gradués en 0,01 de centimètre cube et permettent d'apprécier le 0,001 de centimètre cube à la loupe (²). Les résultats sont encore utilisables dans la pratique en travaillant sur 1 ou 2^{mg}. Toutes les précautions sont prises pour éviter les erreurs de lecture, les fluctuations de température, tant pour les burettes que pour les solutions et le virage de l'indicateur (dosage de l'*azote*). On veille dans le dosage du *soufre*, à ne

(¹) Séance du 7 décembre 1936.

(²) La burette de K. Schwartz (*Mikrochemie*, **18**, 1935, p. 1), graduée en 0$^{cm^3}$,001 et permettant la lecture du 0,0001 de centimètre cube convient lorsque des quantités très réduites sont à doser.

commencer l'addition de l'iode titré, en vue de l'oxydation du sulfure de zinc, qu'à un mélange parfaitement refroidi. On achève le dosage du *chlore* volumétriquement, ceux du *brome* et de l'*iode* gravimétriquement selon les techniques de l'École autrichienne de microanalyse. Ces deux derniers dosages conduisent à des résultats approchés à ± 0,2 pour 100 près.

Le microdosage de *l'oxygène* par hydrogénation, dans des substances ne renfermant que C, H, O, présente un grand intérêt et une réelle valeur pratique. Il s'exécute à ± 0,2 pour 100 près à raison de six dosages par jour. La quantité de substance pesée au 0,001 de milligramme doit être telle qu'elle fournisse au moins 5^{mg},00 d'eau (coefficient défavorable : 0,89). Les deux absorbeurs pour l'eau sont ceux conçus par A. Friedrich ([1]). Ces tubes garnis d'anhydrone, pesés selon les prescriptions de l'auteur, atteignent leur constance de poids à ± 0^{mg},0005 près en quelques minutes; un troisième tube garni d'ascarite capte l'anhydride carbonique. L'appareil de M. ter Meulen ([2]) nous a servi de modèle, en y remplaçant le chlorure calcique par l'anhydrone. Le tube analytique est celui préconisé par C. Weygand pour le microdosage du carbone et de l'hydrogène ([3]). Un flacon de Mariotte placé en queue assure aux gaz une vitesse constante de 4$^{cm^3}$ par minute. L'appareil est en ordre de marche lorsque l'essai à blanc exécuté dans les mêmes conditions que l'analyse, n'apporte plus pour les absorbeurs de variations de poids supérieures à 0^{mg},01. Cet essai doit précéder chaque série d'analyses ([4]).

Analyse. — Le tube étant un ordre de marche, la substance y est introduite sous pression d'hydrogène, les liquides dans une ampoule presque totalement remplie; le four étant à température constante (350°-400°), le tortillon de nickel porté au rouge. L'air qui a pu pénétrer au cours de cette opération est éliminé du tube par passage de 100$^{cm^3}$ d'hydrogène (on s'aide d'un tube taré). Pour les substances volatiles ou facilement sublimables, il est nécessaire, pendant cette manipulation de refroidir l'endroit du tube qui les contient. Les absorbeurs tarés sont adaptés et l'analyse est effectuée sous un débit d'hydrogène de 4$^{cm^3}$ par minute. Le catalyseur doit être maintenu à une température constante comprise entre 350° et 400° et le chauffage de la substance bien dosé afin d'éviter le passage de produits organiques dans les absorbeurs. Ceux-ci sont après l'analyse lavés par un courant d'air sec et décarbonaté (100$^{cm^3}$, 4$^{cm^3}$ par minute). Leur pesée est faite dans les mêmes conditions qu'au début

---

(1) *La pratique de la microanalyse,* adaptation française en préparation, Paris.
(2) *Rec. Trav. Chim, Pays-Bas*, 53, 1934, p. 118.
(3) *Quantitative analytische Mikromethoden der Chemie*, Leipzig, 1931.
(4) Les joints de caoutchouc sont préparés comme pour un microdosage de C. et H.

en tenant compte des fluctuations du zéro de la balance (¹). Le catalyseur (env. 0g,1) résiste à un grand nombre d'analyses.

Ce microdosage a été appliqué à des substances contenant des halogènes du soufre et de l'azote; l'étude en est poursuivie dans le cas de substances oxygénées renfermant d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène. Le plâtre remplaçant l'anhydrone comme absorbant de l'eau (²).

Voici quelques résultats :

	P. M.	Calculé.	Trouvé.	$\frac{\Delta x}{x}$.
Azote.		%	%	%
Benzalphénylhydrazone	196	14,29	14,31	+0,21
Benzalazine	208	13,47	13,49	+0,15
Urée	60	46,60	46,64	+0,09
Tétrazine *p*-toluique	262	21,39	21,40	+0,05
Thiobenzamide	137	10,21	10,20	−0,09
Soufre.				
Thiobenzamide	137	23,39	23,35	−0,17
α-thionaphtylhydrazine	202	15,85	15,82	−0,21
$C^6H^5.CS.NHNH.C^6H^4Br$	317	10,09	10,10	+0,10
Thiodiazole *p*-toluique	266	12,02	12,00	−0,17
Halogènes.				
$C^6H^5.CS.NHNH.C^6H^4Br$	317	25,21	25,18	−0,12
$(CH^3S)HgCl$	282,4	12,55	12,57	+0,17
$C^{15}H^{14}N^2S, 2HgCl^2$	796	17,80	17,68	−0,07
Oxygène.				
Acide succinique	118	54,20	54,10	−0,18
» benzoïque	122	26,20	26,25	+0,19
β-naphtol	144	11,10	11,12	+0,18
Benzoïne	212	15,11	15,09	−0,13
Éther oxyde de propyle	102	15,69	15,67	−0,13
Acétone	58	27,58	27,58	0
Trional	242	26,41	26,45	+0,19
Acétanilide	135	11,85	11,87	+0,17
Urée	60	26,65	26,70	+0,19

(¹) Nous remercions le Fonds National de la Recherche scientifique qui nous a procuré la pechblende d'urane radioactive permettant de stabiliser notre microbalance et d'effectuer les pesées dans les meilleures conditions.

(²) *Industrial and Engineering Chemistry*, 7, 1935, p. 102.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des αα'-diéthoxyacides à chaînes droites.* Note [1] de M. **Maxence Meyer**, présentée par Marcel Delépine.

J'ai montré [2] que l'éther éthoxymalonique sodé de formule (I) se condense avec l'éther éthoxymalonique bromé pour donner l'éther tétracarbonique de formule (IV). Cet éther, saponifié et décarboxylé, donne le mélange des diastéréoisomères de l'acide diéthoxysuccinique de formule :

$$COOH.CH(OC^2H^5).CH(OC^2H^5).COOH.$$

$$2\,Na\begin{array}{l}COOC^2H^5\\ |\\ C\ \ OC^2H^5\\ |\\ COOC^2H^5\\ \text{(I).}\end{array} + \begin{array}{c}Br(CH^2)_nBr\\ \\ \text{(II).}\end{array} = \begin{array}{l}C^2H^5OCO\\ \quad |\\ C^2H^5OC\!-\!-(CH_2)_n\\ \quad |\\ C^2H^5OCO\end{array}\begin{array}{l}COOC^2H^5\\ |\\ COC^2H^5\\ |\\ COOC^2H^5\\ \text{(III).}\end{array} + 2\,NaBr$$

$$\begin{array}{ll}C^2H^5OCO & COOC^2H^5\\ \quad | & \quad |\\ C^2H^5OC\!-\!-\!-& COC^2H^5\\ \quad | & \quad |\\ C^2H^5OCO & COOC^2H^5\\ & \text{(IV).}\end{array} \qquad \begin{array}{r}COOC^2H^5\\ |\\ Br(CH^2)_n\!-\!COC^2H^5\\ |\\ COOC^2H^5\\ \text{(V).}\end{array}$$

J'ai préparé des homologues supérieurs de cet acide en intercalant entre les groupements $COOH-CHOC^2H^5$, une chaîne droite de formule $(CH^2)_n$. Pour cela j'ai condensé deux molécules d'éther éthoxymalonique sodé avec un dibromure de formule (II). En prenant les bromures de tri, tétra et décaméthylène, j'ai obtenu les éthers tétracarboniques de formule (III), où n est successivement remplacé par 3, 4 et 10. Ces éthers saponifiés et décarboxylés donnent le mélange des diastéréoisomères des acides

$$COOH.CH(OC^2H^5).(CH^2)_n.CH(OC^2H^5).COOH.$$

Les dibromures ont été préparés par l'action de l'acide bromhydrique sec sur les glycols correspondants.

La condensation avec l'éther éthoxy-malonique se fait de la façon suivante : dans un ballon de trois litres, on met 1000g d'un solvant constitué par 900g de toluène et 100g d'alcool absolu, on y dissout 50g,6 (2mol,2) de sodium, puis on y ajoute 450g (2mol,2 d'éther éthoxy-malonique. Après avoir agité la préparatian, on y verse 1mol de dibromure et on laisse en contact pendant 24 heures. Le ballon est ensuite muni, d'un réfrigérant ascendant et l'on fait bouillir la préparation au bain d'huile pendant 6 heures.

---

(1) Séance du 7 décembre 1936.

(2) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 189.

Elle est ensuite traitée suivant la technique ordinaire. Après avoir chassé le solvant, on fractionne ce qui reste en quatre parties : on retrouve de l'éther éthoxy-malonique et du dibromure qui n'ont pas réagi, puis successivement les éthers de formules (V) et (III). L'éther qui provient de la condensation réalisée d'un seul côté de la chaîne se forme, bien qu'on ait mis un excès de 10 pour 100 d'éther éthoxy-malonique; on en trouve $0^{mol},25$ à $0^{mol},40$; il peut d'ailleurs se condenser avec l'éther éthoxy-malonique sodé pour donner une nouvelle quantité d'éther (III). On a finalement $0^{mol},75$ à $0^{mol},85$ de cet éther. Les points d'ébullition sont réunis dans le tableau suivant :

	Tétraéther (III).	Diéther bromé (V).
$n = 3$......	$E_3 = 130°$-$131°$	$E_3 = 170°$-$171°$
$n = 4$......	$E_{2,5} = 129°$	$E_3 = 174°$-$175°$
$n = 10$......	$E_2 = 185°$	E_2 222°

La saponification se fait par la potasse hydroalcoolique. On emploie 440^g de potasse, 400^g d'alcool et 400^g d'eau par molécule.

L'acide de formule

$$(COOH)^2.C(OC^2H^5).(CH^2)^3.C(OC^2H^5)(COOH)^2$$

est très soluble dans l'eau. On l'extrait à l'éther.

Recristallisé dans l'acide acétique, son point de fusion instantané est égal à 190-191°.

L'acide

$$(COOH)^2C(OC^2H^5).(CH^2)^4.C(OC^2H^5).(COOH)^2$$

est soluble dans l'eau, mais il donne un hydrate peu soluble et qu'on peut faire recristalliser dans l'eau bouillante. Cet hydrate se dissocie et se décarboxyle à des températures qui varient avec sa teneur en eau. Desséché par chauffage progressif jusqu'à 150° au bain d'huile, il donne un hydrate à $4H^2O$ qui se décompose à 178°. Recristallisé dans l'acide acétique anhydre, l'acide correspondant fond à 218-220° au bloc Maquenne.

L'acide

$$(COOH)^2C(OC^2H^5).(CH^2)^{10}.C(OC^2H^5).(COOH)^2$$

fond et se décarboxyle à 110-112°.

Décarboxylés ces acides donnent les $\alpha\alpha'$-diéthoxydiacides correspondants dont on peut séparer les isomères par cristallisations fractionnées dans l'acide acétique. On peut supposer, par analogie avec ce qui se passe pour les dérivés des acides tartriques, que le point de fusion le plus élevé correspond à l'acide inactif par nature, quoique cela ne puisse se démontrer

rigoureusement que par le dédoublement de l'acide fondant bas en ses isomères actifs. Voici les points de fusion de ces différents acides :

Acides diéthoxypiméliques	115 et 82°
Acides diéthoxysubériques	113 et 79–81°
Acides diéthoxytétradécanedicarboniques	85 et 69°,5

J'essaie de décomposer ces acides en dialdéhydes, alcool et oxyde de carbone conformément à un travail publié précédemment en collaboration avec M. Darzens [1].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : photooxydes du phényl-9-méthyl-10-anthracène et du phényl-9-éthyl-10-anthracène.* Note de M. **Antoine Willemart** présentée par M. Marcel Delépine.

Alors que les méso-diaryl-anthracènes sont capables de former des photooxydes dissociables par la chaleur [2], l'anthracène lui-même donne un photooxyde qui explose vers 120° sans dégagement d'oxygène [3]. D'autre part le phényl-9-anthracène, de constitution intermédiaire entre les deux sortes d'hydrocarbures précédents, engendre un photooxyde qui se décompose brutalement vers 155° avec dégagement d'oxygène d'environ 12 pour 100 [4].

Nous avons entrepris un travail en vue de rechercher l'influence des alcoyles en méso sur la photooxydabilité et sur la dissociabilité des photooxydes éventuellement obtenus : cette présente Note concerne les photooxydes d'hydrocarbures anthracéniques homologues du phényl-9-anthracène en position méso (III).

Le phényl-9-méthyl-10-anthracène et le phényl-9-éthyl-10-anthracène ont été préparés par l'action des magnésiens appropriés sur la phényl-9-anthrone (I) et déshydratation consécutive des phényl-alcoyl-di-hydro-

---

(1) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 489.

(2) Ch. Dufraisse et A. Étienne, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 280; A. Willemart, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1201 et *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 140.

(3) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 528.

(4) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 327

anthranols (II) obtenus :

O R OH R

R Mg X $-H^2O$

C^6H^5 H C^6H^5 H C^6H^5

(I). (II). (III).

[suivant les indications de Barnett et Matthews [1] et de Barnett, Cook et Wiltshire [2]].

Ces deux hydrocarbures, en solution sulfocarbonique, absorbent l'oxygène, sous l'influence de la lumière, pour former des photooxydes cristallisés de compositions respectives $C^{21}H^{16}O^{2}$ et $C^{22}H^{18}O^{2}$.

Sous l'action de la chaleur, ces photooxydes se comportent d'une manière assez différente des photooxydes connus des mésodiarylanthracènes qui, eux, se dissocient, *à l'état solide* vers 180°, en hydrocarbure et en oxygène d'une façon presque quantitative. Ces deux nouveaux photooxydes, par pyrolyse, se décomposent en fondant à une température plus ou moins élevée. S'ils laissent bien dégager un gaz formé presqu'en totalité d'oxygène, la quantité obtenue est loin de correspondre à un rendement quantitatif. De plus, on ne régénère pas l'hydrocarbure initial : le résidu est un mélange complexe mal défini et non cristallisé.

Ces nouveaux photooxydes sont à rapprocher des photooxydes d'anthracène et de phényl-9-anthracène en montrant toutefois une stabilité plus grande : la température de décomposition varie en effet dans le sens indiqué dans le tableau suivant :

Photooxyde de	Température de décomposition.	Oxygène dégagé (pour 100).
Anthracène	120°	0
Phényl-9-anthracène	155	12
Phényl-9-méthyl-10-anthracène	170	20
Phényl-9-éthyl-10-anthracène	200	35

Il faut, en outre, remarquer que la quantité d'oxygène dégagé varie dans le même sens.

(1) *Ber. deutsch. chem. Gesell.*, 59, 1926, p. 1437.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1724.

Ch. Dufraisse ([1]) a antérieurement défini l'oxydabilité réversible en la rattachant à deux critères fondamentaux : d'une part « la mise en liberté de la molécule organique initiale » et d'autre part « le rendement élevé en oxygène dégagé ». Ainsi, à s'en tenir à la simple considération de rendements, on ne pourrait pas conclure en toute rigueur à une véritable dissociation des photooxydes de phényl-9-méthyl-10-anthracène et de phényl-9-éthyl-10-anthracène. Pourtant, en raison de l'analogie des structures, il nous semble logique de l'admettre même dans ce cas : les rendements en oxygène dégagé ne seraient faibles que par suite d'une oxydation concomitante de la matière qui, de plus, empêcherait de mettre en évidence la régénération de l'hydrocarbure initial.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de condensation de l'ester dichloracétique avec les cétones et les aldéhydes par l'emploi d'amalgames métalliques très dilués.* Note de M. **Georges Darzens**, présentée par M. Marcel Délépine.

Dans un travail déjà ancien ([2]), j'ai montré que l'ester éthyl dichloracétique se condense avec l'acétone par l'action d'un amalgame de magnésium préparé en dissolvant une partie de ce métal dans douze parties de mercure pour donner l'ester α-chlor-β-oxy-isovalérianique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CO + CHCl^2-CO^2C^2H^5 + Mg \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\begin{matrix} OMgCl \\ CHCl-CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Cette technique ne m'a toutefois pas permis de généraliser cette réaction à d'autres cétones où à des aldéhydes.

Étant donné l'intérêt de cette synthèse, j'en ai repris l'étude car il paraissait anormal qu'elle ne pût pas être généralisée. J'ai alors été amené à penser que ce résultat pourrait être atteint en remplaçant l'amalgame à douze parties de mercure par un amalgame beaucoup plus dilué où le magnésium serait à l'état monoatomique et par suite plus actif.

On sait en effet, par la cryoscopie des métaux dans le mercure, que ces éléments ont la forme monoatomique en solution très diluée, alors que la plupart donnent des combinaisons stables avec le mercure.

([1]) *Ier Conseil de Chimie Solvay* (Bruxelles), 1935, p. 214 et 215.

([2]) *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 883.

L'expérience a pleinement confirmé cette supposition. Avec des amalgames préparés en dissolvant une partie de magnésium dans au moins cinquante parties de mercure, on réalise effectivement la susdite condensation de l'ester dichloracétique avec toutes les cétones et toutes les aldéhydes et ce avec des rendement remarquablement élevés.

On dispose donc ainsi d'une excellente méthode générale de synthèse d'esters α-chlor-β-hydroxy de formules (I) et (II) :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} \diagup OH \\ CHCl-CO^2C^2H^5 \end{matrix}, \qquad R-\underset{OH}{CH}-\underset{Cl}{CH}-CO^2C^2H^5.$$

(I). (II).

où R et R' sont des radicaux quelconques aliphatiques, aromatiques ou hydroaromatiques.

On réalise ces synthèses par la technique suivante où, à titre d'exemple, est donnée la condensation de l'ester dichloracétique avec l'acétophénone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle CO + CHCl^2-CO^2C^2H^5 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} \diagup OH \\ CHCl-CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

(III).

Dans un ballon de 750^{cm^3} de préférence en pyrex, on commence par préparer l'amalgame en chauffant à feu nu et dans un courant d'hydrogène un mélange de $7^g,5$ de Mg et de 375^g de Hg. On laisse refroidir cet amalgame dans l'hydrogène, puis on verse dans le ballon une solution de 36^g d'acétophénone ($3/10^e$ mol.) de 48^g d'ester éthyl dichloracétique et de 300^g d'éther sec. Par agitation la réaction se déclare tout de suite avec un dégagement notable de chaleur et l'on doit la modérer en refroidissant le ballon sous un courant d'eau; pour la terminer il convient de continuer l'agitation mécaniquement pendant 6 à 10 heures. Le produit est alors versé sur glace additionné d'acide acétique pour dissoudre la magnésie, et l'opération terminée suivant la technique habituelle. On obtient ainsi 68 à 70^g de l'ester de formule III distillant à 166-167° sous 5^{mm}, soit un rendement de plus de 90 pour 100.

Dans ces synthèses, on peut remplacer l'ester dichloracétique par l'ester dibromacétique et l'amalgame de magnésium dilué par ceux de Ca et Zn; enfin, l'éther comme solvant peut être remplacé par le benzène.

Les esters de formule (I) et (II) présentent un grand intérêt : traités par NH^3 ou les amines primaires et secondaires ils donnent des éthers α-amino-*b*-oxy; avec les bases tertiaires ou l'éthylate de sodium ils se transforment

en esters glycidiques et permettent par suite d'accéder à des aldéhydes; enfin, certains d'entre eux, se déshydratent par P^2O^5 pour donner des esters chlores éthlyléniques susceptibles de transformations intéressantes.

La condensation avec les aldéhydes amenant aux esters du type (II) est particulièrement importante car, ainsi que je l'ai démontré dans le temps, la condensation glycidique des aldéhydes avec l'ester monochloracétique est très précaire et non générale.

Observons, pour terminer, que l'emploi des amalgames très dilués et actifs sera certainement susceptible d'autres applications importantes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique de l'α-ionone : ionol, dihydroionol, tétrahydroionol, dihydroionone, tétrahydroionone.* Note de MM. **Léon Palfray**, **Sébastien Sabetay** et **Jean Kandel**, présentée par M. Marcel Delépine.

Quand, il y a quelques années, confirmant les indications très sommaires de R. Penfold, S. Sabetay isola et identifia avec certitude la β-ionone dans un produit naturel (essence de *Boronia Megastigma* Naes) on s'étonna, dans le monde chimique, de ce qu'un produit qui passait pour typiquement synthétique, se rencontrât dans la nature. Mais, depuis qu'on a prouvé que le squelette iononique se trouve dans les caroténoïdes et dans la vitamine A, d'où il est libéré par autoxydation, et surtout depuis que J. Tischer (¹) a isolé l'ionone à partir de l'algue *Trentepholia*, on s'étonne, et à plus juste titre, de ce que l'ionone n'ait pas été rencontrée plus fréquemment déjà dans les substances naturelles.

Pour des buts d'identification et pour une connaissance plus approfondie des produits d'hydrogénation, partielle ou totale, de l'ionone, une nouvelle étude s'imposait; car, en dépit de nombreux travaux industriels, certains dérivés de l'ionone sont restés, jusqu'à l'heure actuelle, complètement inconnus ou, tout au plus, sommairement décrits.

L'hydrogénation catalytique de l'α-ionone peut se réaliser par paliers successifs : il se forme d'abord, par disparition de la double liaison extranucléaire, la dihydroionone et le dihydroionol, puis l'on aboutit au stade final, le tétrahydroionol.

En fait, par hydrogénation sur nickel de l'α-ionone (Éb./13 : 126-127°,

(¹) *Hoppe Seylers Ztschr. physiol. Chem.*, **243**, 1936, p. 103.

$n_D^{18} = 1,5009$, $d_4^{18} = 0,9396$), sous une même pression initiale de 150^{kg} dans tous les essais [dispositif de L. Palfray (¹)] à une température de 65°, on obtient un produit (Éb./13,5 : 124-125°, $n_D^{17} = 1,4812$, $d_4^{18} = 0,9246$), très riche en fonction cétonique (96 pour 100 par oximation) qu'on transforme en semi-carbazone, d'où, par hydrolyse oxalique, on régénère la *dihydro-α-ionone* (²) dont les constantes sont : Éb./14,5 : 125°, $n_D^{18} = 1,4780$, $d_4^{18} = 0,9250$, R_D calc. pour $C^{13}H^{22}O \,|\overline{1}$: 59,58, trouvé 59,37. Sa *semi-carbazone* fond à 171-172° corr. (bloc Maquenne).

Si l'hydrogénation s'effectue à 90°, on obtient un mélange d'alcool (21,5 pour 100 par acétylation pyridinée) et de cétone (70 pour 100). L'alcool est isolé par l'intermédiaire, soit de son benzoate, soit de son borate, et purifié par cristallisation fractionnée de son allophanate. On obtient ainsi le *dihydro-α-ionol*, ayant les constantes : Éb./14,5 : 131°,5, $n_D^{16} = 1,4830$, $d_4^{16} = 0,9215$, R_D cal. pour $C^{13}H^{24}O \cdot |\overline{1}$: 61,09, trouvé 60,74, identique au produit obtenu par réduction selon Ponndorf (isopropylate d'aluminium) de la dihydro-α-ionone.

De la fraction cétonique de ce produit d'hydrogénation à 90°, nous avons pu, au moyen de sa semi-carbazone, isoler la *dihydro-α-ionone*.

En hydrogénant l'α-ionone à des températures plus élevées (150-240°) on obtient un produit (Éb./14 : 134-134°,5, $n_D^{18,5} = 1,4724$, $d_4^{18,5} = 0,9073$), titrant 93 pour 100 de fonction alcool, qu'on purifie au moyen soit du benzoate, soit de l'allophanate. C'est le *tétrahydroionol* (³), liquide épais, à odeur de cèdre et de vétyver, ne donnant aucune coloration avec $SbCl^3$, et possédant les constantes : Éb./15 : 134°,5, $n_D^{19} = 1,4721$, $d_4^{19} = 0,9087$, R_D calc. pour $C^{13}H^{26}O$: 61,55, trouvé : 61,03. L'*allophanate* fond à 164°.

Le tétrahydroionol donne, par oxydation chromique, la *tétrahydroionone* (⁴) qui, régénérée de sa semi-carbazone (F. 194-195° corr., bloc Maquenne, F. 182°, en tube capillaire), possède les constantes : Éb./14 : 127°, $n_D^{19,5}$: 1,4680, $d_4^{19,5}$: 0,9140, R_D calc. pour $C^{13}H^{24}O$: 60,04, trouvé : 59,61.

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3, 1936, p. 508.

(²) A. Skita, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3312; L. Ruzibka, *Helv. Chim. Acta.*, 17, 1934, p. 637.

(³) A. Skita, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1495; L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 2, 1919, p. 359.

(⁴) A. Skita, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3314; L. Ruzicka, *Hell. chim. Acta*, 2, 1919, p. 359; Gould et Thompson, *J. Am. chem. Soc.*, 57, 1935, p. 340.

L'α-ionol, alcool correspondant à l'α-ionone, ne se trouvant pas dans nos produits d'hydrogénation, nous l'avons préparé par réduction de l'α-ionone au moyen de l'isopropylate d'Al, et nous l'avons purifié par l'intermédiaire, soit du réactif de A. Girard et G. Sandulesco [1] (chlorure de triméthylacéthydrazide-ammonium) qui enlève la cétone non transformée, soit de son *nitrobenzoate* qui fond à 62°,5. L'α-ionol pur possède les constantes : Éb./3 : 103°, Éb./14,5 : 126°,6-127, n_D^{21} : 1,4882, d_4^{21} : 0,9181, R_D calc. pour $C^{13}H^{22}O\,\overline{|2}$: 60,63, trouvé : 60,90. Par oxydation chromique, on revient à l'α-ionone (dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 147-148°).

Si la réduction de l'α-ionone s'effectue au moyen du butylate ou du propylate d'Al, on obtient parfois des résines blondes.

Signalons que, parmi les réactions colorées de l'ionone, celle d'Hanriot [2], au moyen du chloral en milieu chlorhydrique, est des plus employées pour en identifier de petites quantités. Or, cette réaction est commune non seulement à l'α- et β-ionone, mais aussi à l'α-ionol (et probablement au β-ionol) : elle est négative avec la tétrahydroionone, le dihydro- et le tétrahydroionol. Tout porte à croire que la double liaison extracyclique joue un certain rôle dans ces réactions. Par ailleurs, certains sesquiterpènes azulénogènes donnent également cette réaction.

L'un de nous poursuivra ce travail sur les produits purs d'hydrogénation des ionones, en vue d'étudier les dérivés halogénés, les éthers, les esters, correspondant aux ionols, dihydro- et tétrahydroionols et aussi les dérivés des ionones correspondant à ces alcools.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude thermomagnétique des catalyseurs au fer utilisés dans la synthèse des hydrocarbures par le procédé Fischer.* Note [3] de MM. **Henri Lefebvre** et **Georges Le Clerc**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que l'addition de quelques millièmes de carbonate de potassium aux catalyseurs au fer utilisés dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone sous la pression atmosphérique élève le rendement en hydrocarbures

---

(1) *Helv. Chim. Acta*, 27, 1936, p. 1095.

(2) 8th *International Congress of applied Chemistry*, Washington et New-York, 25, 1912, p. 373.

(3) Séance du 7 décembre 1936.

liquides et augmente leur poids moléculaire moyen. L'analyse thermomagnétique nous a montré que cela est dû à une modification profonde de la structure du catalyseur.

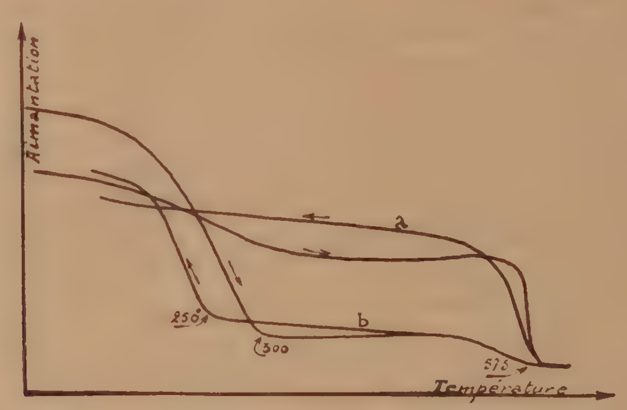
Les catalyseurs sont préparés par précipitation de nitrate ferrique pur par de l'ammoniaque, de la soude ou du carbonate de potassium; l'oxyde est soigneusement lavé, et additionné, s'il y a lieu, de 0,1 à 1 pour 100 de CO^3K^2; puis il est séché, granulé et réduit par l'hydrogène à 250°. On envoie dans le tube de catalyse, maintenu à la température optimum (250° environ), un mélange de composition $CO + 2H^2$, à un débit horaire égal à cent fois le volume catalytique. On recueille par condensation les hydrocarbures liquides ou solides à la température ordinaire.

Les catalyseurs non additionnés de CO^3K^2 donnent tous par mètre cube de gaz traité, aussi bien au début de leur fonctionnement qu'après 200 heures, 25^g d'une essence facilement volatile. Leur activité ne dépend pas de l'agent de précipitation employé, pourvu que le lavage ait été suffisant. De petites quantités de catalyseur ont été prélevées soit aussitôt après réduction, soit au cours de la catalyse, avec les précautions voulues pour en éviter toute altération; on les a soumises, en ampoules scellées sous vide, à l'analyse thermomagnétique. On a toujours obtenu des courbes telles que le diagramme *a*, qui est caractéristique de la magnétite; ce corps constitue donc à lui seul la totalité du catalyseur.

Quant aux catalyseurs additionnés de CO^3K^2, ils se comportent durant les premières heures de leur fonctionnement tout à fait comme les précédents. Mais vers la 20ᵉ heure apparaissent, dans les appareils de condensation, des huiles et des paraffines solides à la température ordinaire. Après 50 heures environ, la catalyse est stabilisée et se poursuit sans changements jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 8 jours. Le rendement, rapporté au mètre cube du mélange $CO + 2H^2$, est alors de 45^g d'hydrocarbures, se décomposant approximativement en 20^g d'essence, 10^g d'huile et 15^g de paraffine. Le catalyseur neuf donne à l'analyse thermomagnétique une courbe telle que *a* : tout le fer qu'il comporte est donc à l'état de magnétite, comme dans le cas où il n'y a pas de CO^3K^2. Mais après quelques dizaines d'heures de service, il donne une courbe qui présente deux points de Curie : l'un, placé à 575°, indique la présence de magnétite; l'autre situé vers 250°, semble correspondre, d'après les travaux de MM. A. Michel et G. Chaudron [1], à la solution solide limite de ferrite de

[1] *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1191.

potassium dans le sesquioxyde de fer cubique. Ce point de vue est confirmé : 1° par l'analyse chimique qui montre que pour faire passer de la potasse en solution une hydrolyse est nécessaire (par exemple au moyen d'acide acétique dilué), et qu'une certaine quantité de fer, parfois même sa presque totalité, est à l'état de Fe^2O^3 (provenant d'une oxydation de la magnétite au cours même de la catalyse); 2° par l'action de l'hydrogène pur qui, à 250°, redonne de la magnétite.



Courbes d'aimantation d'un catalyseur au fer additionné de 1 pour 100 de CO^3K^2. *a*, sur un prélèvement fait au début de la catalyse; *b*, sur un prélèvement fait après 50 heures de catalyse.

La courbe *b* de la figure correspond au cas d'un catalyseur additionné d'environ 1 pour 100 de CO^3K^2 et arrivé à sa forme stable; il ne contient pour ainsi dire plus de magnétite. Un catalyseur contenant du CO^3K^2, mais en quantité moindre, ou non encore stabilisé, donne une courbe intermédiaire entre *a* et *b* : l'aimantation diminue notablement vers 250° puis reste constante jusqu'à 575°, où elle s'annule. Ceci prouve que la seule solution solide stable dans les conditions de la catalyse est la solution solide limite.

Nous avons donc montré ainsi : 1° que la magnétite catalyse exclusivement la formation d'essence ; 2° qu'en présence de CO^3K^2 se forme progressivement, aux dépens de la magnétite, la solution solide limite de ferrite de potassium dans le sesquioxyde de fer cubique. Celle-ci peut arriver à constituer à elle seule presque tout le catalyseur, et donne non seulement de l'essence, mais en plus des hydrocarbures gras de poids moléculaire élevé allant jusqu'à la paraffine.

BOTANIQUE. — *L'édification de la tige des Monocotylédones.* Note de M. **Pierre Chouard**, présentée par M. Louis Blaringhem.

L'étude anatomique du développement des bulbes m'a montré : 1° qu'ils présentaient des formations secondaires corticales, généralement très nettes, et parfois identiques à celles qui ont été décrites chez le *Yucca*, etc.; 2° que ces formations se rattachaient au processus normal d'édification du plateau. Il était donc nécessaire de rechercher si ces formations dites secondaires, et réputées jusqu'ici exceptionnelles, n'auraient pas un rôle général dans l'édification de la tige des Monocotylédones.

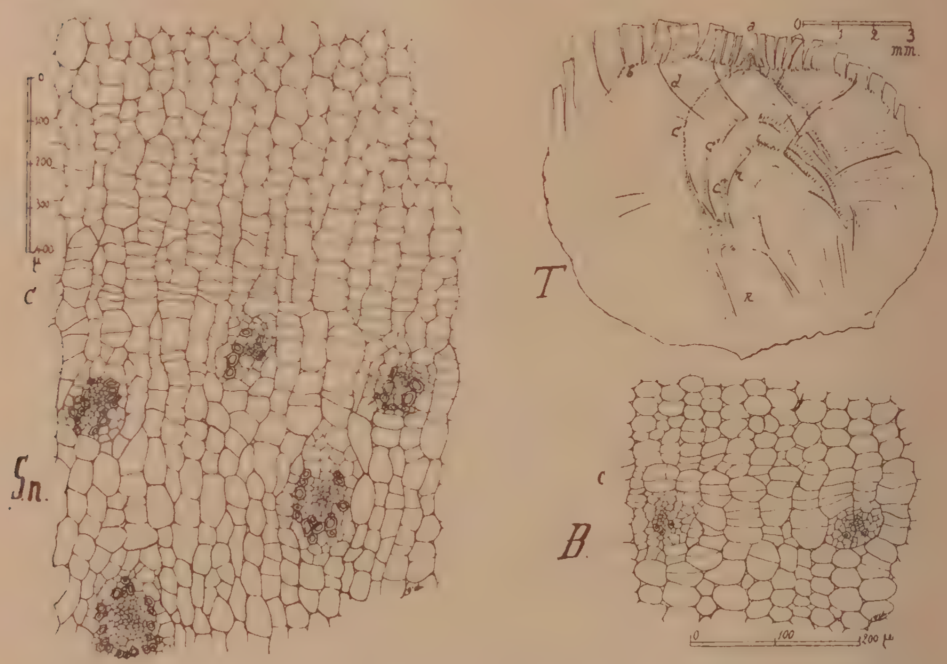
Ce rôle est en effet très net chez les espèces sans entre-nœuds, comme les *Yucca*, *Agave*, *Scilla*, *Hyacinthus*, *Bromelia*, *Tillandsia*, *Kentia*, *Trachycarpus*, etc. Le sommet de l'axe est coiffé par une calotte de méristème; la face externe, découpée en lunules contiguës, correspond à chaque ébauche foliaire, produit les longues files de cellules des feuilles, à croissance basilaire chez ces plantes. La face interne produit des couches de cellules qui s'appuient sur les parties plus anciennes de l'axe. Les cellules formées se disposent en files en éventail.

Le sommet de l'axe, ou apex, est occupé par un mamelon qui se découpe en feuilles repoussées ensuite de côté. Aucune partie de l'apex n'a la nature d'un sommet de tige, car chacune de ses parties devient successivement une feuille. La calotte de méristème sous-jacent est en continuité avec les bases des feuilles; ses files cellulaires s'y prolongent. Elle a la valeur de bases foliaires concrescentes. L'anatomie comparée des bulbes montre tous les degrés de concrescences et justifie cette conception. Il n'y a donc pas de tige, à proprement parler, du moins au stade végétatif : la souche, le stipe ou le plateau sont formés par l'empilement des bases foliaires confondues.

L'architecture vasculaire correspond à l'édification des parenchymes : des *traces vasculaires directes* prolongent les nervures, dans le sens des files cellulaires, jusqu'à la face interne de la calotte de méristème. Là, au contact des tissus plus anciens, se forment, dans le sens des courants de sève, des *traces vasculaires récurrentes*, épanouies radialement à la face interne de la calotte; ce processus se répète à chaque étage de croissance, et explique la courbure et l'entrecroisement des faisceaux des Monocotylédones.

Si l'activité de la calotte de méristème, à sa face interne, au lieu de

s'éteindre rapidement vers la périphérie, comme chez les Palmiers, subsiste au pourtour, rabattu en un fourreau cylindrique, alors on aperçoit, en coupe transversale, les formations dites secondaires. Ce sont les mêmes files de cellules, mais disposées ici radialement, qui apparaissent avec leurs cloisons tangentielles. Les faisceaux récurrents les plus récemment formés se montrent, coupés transversalement, et ennoyés dans les files de parenchyme.



S. n. : Coupe transversale à travers la base du long plateau de *Scilla natalensis*, montrant les faisceaux récurrents ennoyés et la face interne du méristème actif, *c*, simulant un cambium. Cette coupe ressemble exactement aux formations, dites secondaires, du *Yucca*.

T : Coupe longitudinale d'une souche de *Tillandsia*. La calotte de méristème, située jadis en *c'*, *c''*, ..., occupe maintenant l'espace entre le niveau *c* et les bases des feuilles *b*. On distingue l'apex *a*, les files de cellules en éventail, les traces directes *d*, et récurrentes *r*.

B : Aspect rudimentaire de cambium en coupe transversale oblique chez *Bromelia*.

Une telle structure apparaît déjà chez certaines Broméliacées; elle devient nette chez beaucoup de bulbes; elle prend une grande importance chez les *Yucca*, *Agave*, etc., parce que l'activité du manteau de méristème, au lieu de s'éteindre, se prolonge et s'amplifie.

En résumé, les Monocotylédones, à leur stade végétatif, n'ont pas de

vraie tige; en général, elles ont une souche formée par l'empilement des tissus nés de la calotte de méristème formant la base des feuilles. L'extension plus ou moins grande de l'activité de la face interne de cette calotte explique le cas des Monocotylédones à soi-disant formations secondaires.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un nouvel alcaloïde, la formosanine, extrait de l'*Ourouparia formosana *Matsumura et Hayata*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des trois espéces d'*Ourouparia* qui ont seulement été chimiquement étudiées jusqu'ici, à savoir les *Ourouparia rhynchophylla* (Miquel) Matsumura, *O. Kawakamii* (Hayata) Raymond-Hamet et *O. Gambir* (Roxburgh) Baillon, trois alcaloïdes différents ont été isolés : la rhynchophylline [1], l'hanadamine [2] et la gambirine [3]. D'une quatrième espèce, l'*O. formosana* Matsumura et Hayata, nous avons extrait un alcaloïde cristallisé qui diffère nettement des trois précédents. Nous le désignerons sous le nom de formosanine.

Les microanalyses d'un échantillon très pur de formosanine desséché à 100° dans le haut vide et en présence de pentoxyde de phosphore, ont donné les valeurs moyennes : H 6,54 pour 100, C 68 pour 100, N 7,596 pour 100 qui s'accordent assez bien avec celles qu'exige la formule $C^{21}H^{26}N^2O^4$, soit H 6,92 pour 100, C 68,06 pour 100, N 7,56 pour 100, mais qui ne s'écartent guère plus de celles que le calcul assigne à la formule $C^{21}H^{24}N^2O^4$, à savoir H 6,56 pour 100, C 68,44 pour 100, N 7,60 pour 100.

La microméthode de Zeisel permet d'attribuer à la formosanine, à l'instar de l'hanadamine et au contraire de la rhynchophylline, un seul groupement méthoxyle.

La formosanine se présente sous forme de fines aiguilles parfaitement blanches. Son point de fusion en tube capillaire varie, suivant la rapidité du chauffage, de 202 à 218°. Son pouvoir rotatoire est de + 91°,3 dans le chloroforme et de + 80°,3 dans l'alcool éthylique à 95°.

---

(1) H. Kondo, T. Fukuda et M. Tomita, *Journ. of the phamarceut. Soc. of Japan*, 48, 1928, p. 54-56 et 321-324.

(2) H. Kondo et K. Oshima, *ibid.*, 52, 1932, p. 63-64 et 528-531.

(3) Raymond-Hamet, *Bull. de l'Acad. de Médecine*, 3e série, 112, 1934, p. 513-517.

La formosanine ne donne de réaction colorée ni avec l'acide sulfurique, ni avec l'acide nitrique, ni, du moins dans un délai de 10 minutes, avec le réactif de Fröhde. Mais elle colore le réactif de Mandelin en rouge orangé, puis en orangé, en jaune orangé, en jaune vert, enfin en vert.

La formosanine, quoique très voisine de l'hanadamine, ne peut être confondue avec cette dernière qui, si l'on en croit Kondo et Oshina, possède un point de fusion de 187° et, en solution dans l'alcool, un pouvoir rotatoire de — 123°,7.

Si l'on admettait avec Makino et Nemoto ([1]), que l'*Ourouparia Kawakamii* est identique à l'*O. formosana*, on comprendrait mal que, de la même Rubiacée, Kondo et Oshima n'aient pu isoler que de l'hanadamine, alors que nous n'y aurions trouvé que de la formosanine. Mais les descriptions de ces deux Rubiacées nous ayant appris que les fleurs de la première sont pédicellées alors que celles de la seconde sont sessiles, nous devons admettre, dans l'état actuel de nos connaissances relatives à la classification du genre *Ourouparia*, non seulement qu'elles constituent réellement des espèces distinctes, mais encore qu'elles appartiennent à deux sections différentes du genre *Ourouparia*, l'*O. Kawakamii* devant trouver sa place dans la quatrième section d'Haviland ([2]), alors qu'il convient de ranger l'*O. formosana* dans la cinquième section de ce botaniste.

Ajoutons que la rhynchophylline, l'hanadamine et la formosanine, alcaloïdes des *Ourouparia*, forment avec la mitraversine, la mitraphylline et la mitrinermine ([3]), alcaloïdes des *Mitragyna*, un groupe extrêmement homogène. Contrairement à Kondo et à C. Scholz ([4]) qui ont rapproché la rhynchophylline et l'hanadamine de la yohimbine, nous tenons que ces deux alcaloïdes ainsi que ceux que nous donnons ici comme très voisins sont tout à fait différents de cette dernière; nous croyons même que, au contraire de celle-ci, ils ne peuvent être considérés comme des dérivés du tryptophane.

([1]) *Florad of Japan*, 1931, p. 1130, ex TANAKA *in litt.*

([2]) G. D. HAVILAND, *Journ. of the Linn. Soc. Bot.*, 33, 1897, p. 1-94.

([3]) La comparaison d'échantillons authentiques de mitrinermine et de rhynchophylline nous incline même à admettre l'identité de ces deux alcaloïdes.

([4]) *Zur Konstitution des Yohimbins und einiger Abbauprodukte, Promotionsarbeit Dr. techn. Wiss.*, Zurich, 1934, p. 32.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *La lutte contre les trachéomycoses des plantes.* Note de M. **Georges Fron**, présentée par M. Alexandre Guillermond.

J'ai montré quelle était l'influence de certains dérivés de la quinoléine, et tout spécialement du sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine, sur le développement des *Azotobacter*, j'ai signalé en même temps que, sur certains végétaux, le blé en particulier, la végétation était plus accentuée sur une parcelle additionnée de ce produit que sur une parcelle témoin ([1]). D'autre part j'ai rappelé dans cette Note l'influence inhibitrice considérable de ce produit vis-à-vis de divers champignons.

Ces premiers travaux m'ont conduit à rechercher s'il était possible d'utiliser cette double action, action favorable sur le développement de certains végétaux d'une part, action inhibitrice sur les champignons d'autre part, pour lutter contre certains parasites cryptogames, se développant dans l'intérieur des plantes, en particulier dans les vaisseaux et causant les lésions désignées sous le nom de *trachéomycoses*. Mes recherches ont porté spécialement sur deux catégories de plantes, les œillets, qui sont envahis par un champignon du groupe des *Fusarium* (*F. Dianthi*, Pr. et Del.) en causant une maladie dont les travaux antérieurs ont montré l'importance et les Ormes qui sont en voie de disparition du fait des attaques du *Ceratostomella Ulmi*, Buism.

La maladie des œillets, qui a été longuement étudiée en 1899 par Prillieux et Delacroix, ainsi que, durant la même année, par Mangin, cause encore actuellement de graves dégâts dans les cultures méridionales et les cultures forcées des environs de Paris.

J'ai recherché l'influence, sur la végétation de la plante, d'un apport de dose très faible de sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine, effectué en solution de la manière suivante : une aiguille de Pravaz est introduite dans la tige et à la base de la plante, en relation, par un tube de caoutchouc, avec une burette graduée dans laquelle se trouve une solution du produit étudié. La quantité de liquide absorbé par la plante est indiquée par la différence de niveau dans la burette. L'absorption varie naturellement suivant les conditions d'éclairage, de température, mais s'est élevée jusqu'à 30 à 35^{cm^3} de liquide en l'espace de 5 à 6 jours.

([1]) G. Fron et Monchot, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 485.

Avec une solution de 0,5 pour 1000 une absorption de 30^{cm^3} de liquide correspond à une introduction de $0^g,015$ de produit dans la plante. Dans ces conditions il se produit une poussée végétative active qui se manifeste par une augmentation du diamètre des rameaux, de la dimension des feuilles et surtout par une teinte verte plus accentuée de celles-ci. D'autre part les plantes ainsi traitées ne sont plus sensibles aux attaques du *Fusarium Dianthi*.

Cette méthode est susceptible d'application culturale, l'absorption de liquide étant obtenue par une immersion des boutures pendant plusieurs heures dans une solution convenable du produit et actuellement de nombreux horticulteurs évitent la maladie de la Fusariose par ce procédé.

J'ai recherché s'il pouvait en être de même sur des arbres et particulièrement sur les Ormes. Des arbres, mis en traitement au début de la période de végétation (soit en avril) et chez lesquels l'absorption de liquide s'est produite, avec des intensités variables, jusqu'à la sève d'août, ont conservé leurs feuilles vertes et bien développées jusqu'au milieu d'octobre, alors que les témoins avaient à ce moment en partie perdu leurs feuilles, les dernières subsistantes étant réduites et contournées. Sur des Ormes atteints de la maladie causée par *Ceratostomella Ulmi*, la différence était alors caractéristique. Des jeunes baliveaux d'Orme (Var. *U. vegeta*) déjà atteints par la même maladie ont été, après arrachage et habillage convenable des racines, immergés quelques heures dans une solution de sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine suivant la méthode pratiquée sur les boutures d'œillets, puis replantés en pépinière et soumis à une injection de solution par la méthode précédente.

Au mois de juin ces baliveaux avaient formé des pousses végétatives nombreuses de 50^{cm} à 80^{cm} de longueur, tandis que les baliveaux témoins ne possédaient que quelques rares pousses de 10^{cm} à 15^{cm}. En outre, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la présence du mycélium du champignon sur les pousses des baliveaux traités, alors que nous en avons constaté la présence sur les témoins.

Il résulte de ces diverses considérations qu'un apport en proportion convenable de sulfate neutre d'ortho-oxyquinoléine dans l'intérieur des plantes, soit par injection lente, soit par absorption, détermine chez celles-ci une activité très sensible de la végétation et, chez celles atteintes de trachéomycose, un arrêt dans l'envahissement du champignon qui provoque la lésion.

CYTOLOGIE. — *Sur la genèse de cellules interstitielles aux dépens du tissu séminifère, dans le testicule embryonnaire et dans le séminome*. Note de MM. **Albert Peyron**, **Jean Verge**, **Louis Blanchard** et **Pierre Goret**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'étude du testicule embryonnaire du Poulet a permis à divers auteurs d'établir que certains éléments interstitiels provenaient des cordons sexuels eux-mêmes.

Nous avons été conduits à des observations de même ordre, à la fois dans le testicule embryonnaire (cheval) et dans l'épithélioma séminifère des animaux.

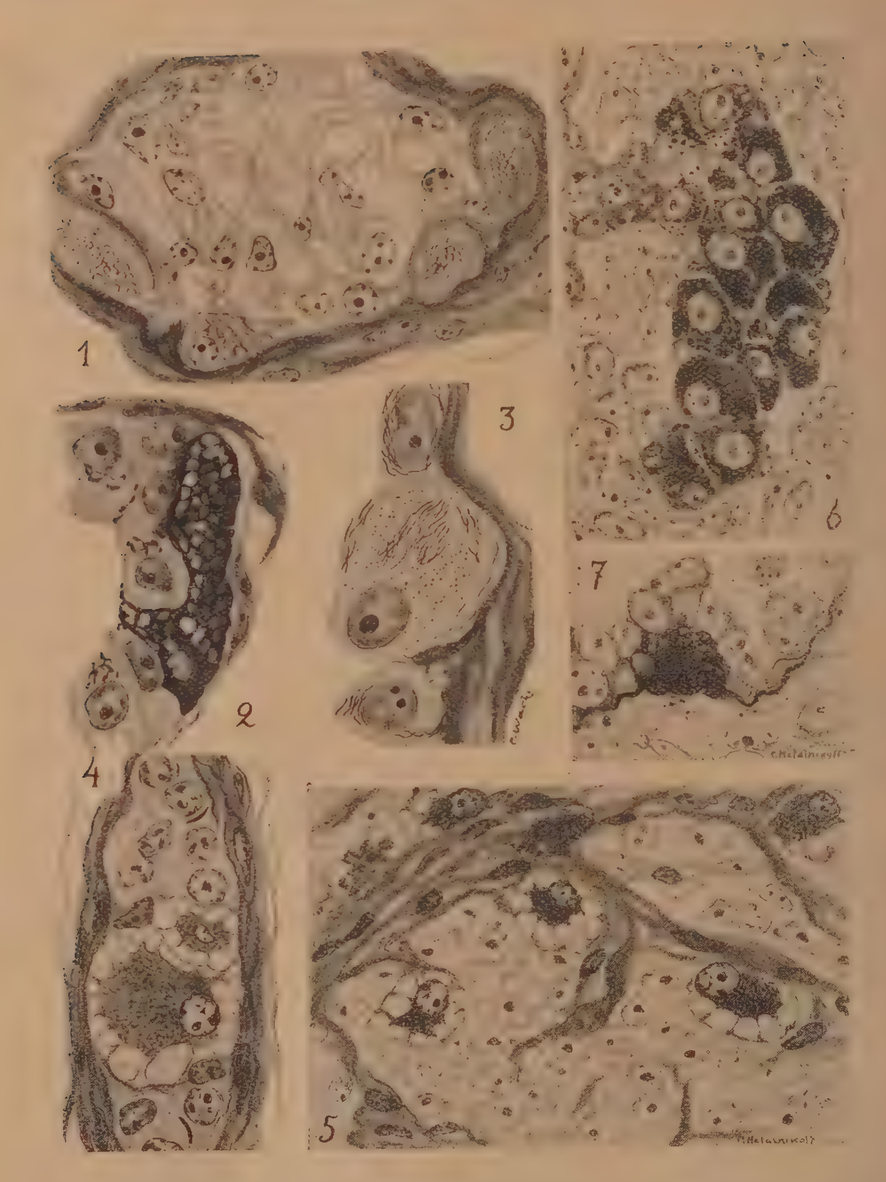
A. Chez le chien, c'est la variété habituelle du séminome (testicule descendu) qui nous a montré pour la première fois le processus. Il a été brièvement décrit dans le travail de Jacquart [1] dont la figure 52 représente un massif séminifère complètement transformé en éléments d'architecture spongieuse.

Plus récemment, des cas nouveaux, étudiés à l'aide de techniques cytologiques convergentes, nous ont permis de préciser les stades de cette évolution. On trouve, à la périphérie de certains massifs, sur le matériel fixé au Bouin (*fig.* 1), des éléments néoplasiques montrant une architecture spongieuse; celle-ci apparaît d'abord au pôle de la cellule en contact avec le stroma, le noyau étant au contraire sur le côté opposé. Ces modifications traduisent une inversion de polarité, vraisemblablement liée à l'excrétion des vacuoles dans le stroma conjonctivo-vasculaire. Sur le matériel traité par la méthode de Parat, le chondriome se présente sous forme de filaments rouges, qui, au cours de la transformation interstitielle, font place progressivement à des vacuoles avec enclaves colorées en rouge ou en brun. Les méthodes de Cajal et de Da Fano imprègnent en noir plus ou moins foncé la paroi des vacuoles dans les éléments interstitiels en voie de différenciation (*fig.* 2).

B. L'épithélioma séminifère du cheval montre des dispositions de même ordre, aussi bien dans les stades de début (testicule descendu) que dans les tumeurs ectopiques : dans les deux cas, on observe des cordons néoplasiques irrégulièrement ramifiés, rappelant, par leur configuration ou même par

---

[1] *Thèse de Médecine Vétérinaire*, 1935 (*Monographie XXI du Laboratoire Peyron*, Institut Pasteur).



De 1 à 3, séminome du chien: 4 et 5. séminome du cheval; 6 et 7, cordons sexuels, embryon de cheval de 5cm,5 (imprégnation par la méthode de Cajal pour l'appareil de Golgi).

leur structure, les cordons sexuels de l'embryon. Leurs éléments, pourvus d'un cristalloïde, se transforment par places en cellules interstitielles offrant l'architecture caractéristique : endoplasme dense et granuleux avec diplosomes, exoplasme périphérique avec vacuoles (*fig.* 4). D'autre part, au niveau des amas plus volumineux et irréguliers (*fig.* 5), on vérifie que les éléments interstitiels néoformés entrent toujours en rapport avec un bourgeon conjonctif. Ainsi s'explique qu'on les retrouve finalement incorporés au stroma.

Le testicule embryonnaire du cheval, au stade précoce des cordons sexuels, vient de nous montrer des dispositions identiques restées jusqu'ici méconnues chez les mammifères. Par exemple, en 7, la méthode de Cajal révèle, en noir, un élément de type interstitiel, en voie de différenciation sous la membrane propre, au milieu des petites cellules épithéliales de la souche mésothéliale. De même, en 6, on voit le bourgeon d'un cordon sexuel dont les éléments ont tous subi la transformation interstitielle.

Cette métaplasie évolutive s'observe donc de façon à peu près identique dans les ébauches indifférenciées des tubes séminifères et dans la prolifération dédifférenciée de leurs tumeurs chez l'adulte. On est ainsi conduit à envisager une alternance ou un balancement entre les deux évolutions, endocrine (interstitielle) et exocrine (spermatogenèse) du tissu séminifère.

Ces observations doivent être rapprochées de celles faites par Pellegrini [1], qui, dans la régénération du testicule chez les Mammifères, décrit la transformation interstitielle des éléments sertoliens.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Double contraction et double chronaxie du muscle strié normal de l'homme et des mammifères. Analyse par les courants progressifs.* Note de MM. **Georges Bourguignon** et **René Humbert**, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

A la suite de la découverte de la *contracture* par Tiegel (1876) et de l'onde secondaire par Ch. Richet (1882), de nombreux auteurs, notamment Grützner (1886), Bottazzi (1896), M. Lapicque et Mlle Jeanne Weill (1903), ont cherché à expliquer ces phénomènes, les uns en admettant, les autres en rejetant l'existence de deux éléments contractiles.

---

(1) *Archivio per le scienze mediche*, **49**, n° **7**, juillet 1927, p. 394.

En 1927, A. Radovici (¹), par l'étude graphique du réflexe cutané électrique (²) chez l'homme, montre que la contraction réflexe est double et explique cette dualité par la théorie de Bottazzi. De 1928 à 1929, Fr. Bremer (³) étudie, chez la grenouille fraîche, une double contraction qu'il appelle *contracture neuro-musculaire* et qu'il produit par sommation d'excitations brèves sur le nerf et jamais par excitation isolée du nerf; Fr. Bremer l'explique par l'existence de deux éléments contractiles dont il mesure la chronaxie par excitation galvanique du muscle : la chronaxie la plus grande est d'environ 100 fois la plus petite couramment mesurée.

En mars 1930, l'un de nous observa sur le graphique de la contraction du Biceps d'un homme normal, par excitation isolée du nerf au point d'Erb, une double contraction avec deux sommets très nets. C'est là le point de départ de nos recherches sur l'homme normal et le lapin. Nous avons étudié 19 hommes et 6 femmes. Nos expériences ont porté sur le biceps, puis le deltoïde, le grand palmaire, l'éminence Thénar, les extenseurs des doigts et le diaphragme.

Nous avons fait les excitations par les points moteurs musculaires, par les nerfs et par excitation longitudinale, tantôt en monopolaire, tantôt en bipolaire.

Chez 3 lapins, nous avons fait les mêmes expériences sur le biceps brachial et le jumeau interne découverts. Le tendon était sectionné et attelé à un tambour transmetteur; quelquefois même, nous avons complètement isolé le muscle en expérience en supprimant tous les muscles voisins; le nerf était tantôt conservé intact et tantôt sectionné. Les résultats sont exactement les mêmes chez l'homme et chez le lapin.

I. *Étude de la forme de la contraction.* — Nous avons comparé les excitations galvaniques prolongées, les excitations brèves et les excitations par courants progressifs.

Le pôle négatif avec *les excitations galvaniques prolongées* et les deux pôles avec *les excitations brèves* (ondes induites isolées ou décharges de condensateurs de petite capacité correspondant à la chronaxie) donnent une contraction double, dont la première partie est rapide et la seconde lente. Avec les ondes rectangulaires longues, le pôle positif donne le plus souvent

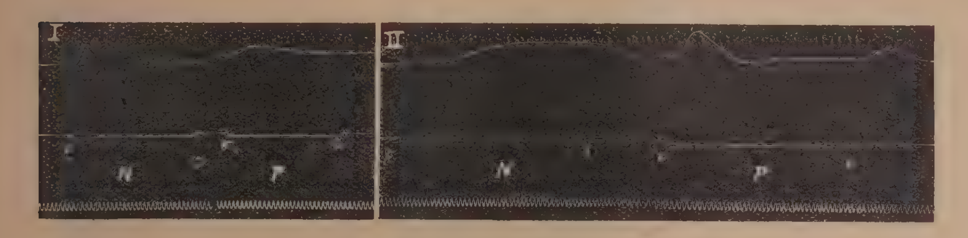
(¹) *Études sur la circulation de l'influx nerveux dans l'arc réflexe* 1927, p. 73-79.

(²) G. Bourguignon et H. Laugier, *Contractions réflexes par excitations électriques dans certaines maladies cérébrales et médullaires* (24ᵉ *Congrès des Médecins aliénistes et neurologistes de France et des pays de langue française;* Strasbourg, 2 août 1920).

(³) *C. R. Société de Biologie* (Société Belge de Biologie), 98, 1928, p. 601, 607 et 612; **100**, 1929, p. 205.

une secousse *rapide à la fermeture* et *lente à l'ouverture* (voir graphique I).

Avec les courants progressifs obtenus en mettant en dérivation des capacités d'au moins 30 mf., aussi bien avec les courants continus prolongés suivant le procédé de Lapicque, qu'avec les courants induits suivant le procédé de d'Arsonval, *la formule polaire est inversée :* on obtient exclusivement une secousse de fermeture *lente* au pôle *négatif* et une secousse de fermeture *rapide* au pôle *positif*, qui donne aussi une *secousse d'ouverture lente* avec le courant galvanique progressif. Ainsi se trouvent dissociés les deux éléments, rapide et lent, de la double contraction (voir graphique II).



Contractions du biceps.
I. — Onde rectangulaire. Excitation au point moteur (l'excitation par le point d'Erb donne exactement le même résultat).
II. — Courant progressif. Excitation au point d'Erb (l'excitation au point moteur donne exactement le même résultat).

II. *Mesures de chronaxie.* — S'il existait deux éléments contractiles différents, nous devions trouver deux chronaxies.

La chronaxie de l'élément rapide est connue ; c'est celle qu'on trouve sur le nerf et au point moteur musculaire.

Pour l'élément lent, il fallait trouver un moyen d'excitation élective. Or en explorant minutieusement la surface des muscles avec la technique d'excitation bipolaire, nous avons trouvé des faisceaux nettement lents, dont la chronaxie a été d'environ 100 fois celle du point moteur.

Voici deux exemples de cette expérience sur l'homme et sur le lapin :

		Chronaxies.		Rapport
Sujet d'expérience.	Muscle.	Point moteur.	Excitation bipolaire.	de la grande à la petite chronaxie.
Homme M. Ch. M	Biceps droit	$0^{\sigma},08$	$9^{\sigma},36$	117
Lapin	Jumeau interne	$0^{\sigma},08$	6^{σ}	75

Conclusions. — De ces expériences, il semble que l'on puisse tirer les conclusions suivantes :

1° Le muscle strié normal de l'homme et des mammifères est composé de deux éléments contractiles, l'un rapide et l'autre lent ayant une chronaxie 100 fois plus grande, comme Bremer l'avait vu sur la grenouille.

2° Il est possible d'exciter par le nerf *sans sommation* l'élément lent qui fonctionne donc par hétérochronisme.

3° Les courants progressifs permettent d'isoler les deux contractions, le pôle négatif excitant l'élément lent et le pôle positif, l'élément rapide. Il est remarquable que, dans ces conditions, la formule polaire est inversée.

GÉNÉTIQUE. — *Sur l'apparition de différences de pigmentation entre diverses souches de* Drosophila melanogaster, *type sauvage, à la suite d'une intoxication larvaire.* Note de M. **Philippe L'Héritier**, présentée par M. Charles Pérez.

Les caractères génétiques dépendent souvent, dans leur manifestation, des circonstances extérieures, et quelques cas sont connus où des mutations ne se distinguent du type que lorsque l'individu qui les porte est placé dans des conditions de milieu bien déterminées.

Ayant été amené, au cours de certaines recherches, à faire évoluer des larves de Drosophile sur une nourriture renfermant de l'arsénite de soude, j'ai pu constater un fait de cette nature. Cinq souches génétiques, A, B, C, D et E, d'origines distinctes, mais toutes de type sauvage et morphologiquement identiques, ont été utilisées dans mes expériences. La souche A, cultivée sur de la nourriture arsénicale, fournit des imagos ne se distinguant en rien de celles élevées dans les conditions usuelles. Au contraire, les imagos des souches B, C et D présentent, à la suite du même traitement, un dessin noir en forme de trident sur la face supérieure du thorax. La souche E donne également une réaction, mais le trident, au lieu d'être d'un noir intense, n'est que faiblement indiqué. Malgré une certaine fluctuation dans l'intensité de la pigmentation, il est impossible de confondre cette dernière souche, soit avec A, soit avec le groupe B, C, D. Ces réactions sont, dans de larges limites, indépendantes de la concentration du toxique. Une concentration très forte de 0,014 pour 100 en As^2O^3 tue presque toutes les larves; quelques rares survivantes parviennent cependant à achever leur évolution et fournissent, lorsqu'elles appartiennent à la souche A, des imagos ne présentant aucune pigmentation particulière,

Inversement la réaction des souches B, C et D est encore très nette avec une concentration très faible de 0,002 pour 100.

Il s'agit ici d'une pure somation sans caractère héréditaire. En effet, mises en culture sur de la nourriture non empoisonnée, les mouches à trident noir donnent une descendance parfaitement normale, ne gardant aucune trace de l'anomalie parentale.

L'apparition chez la Drosophile d'un trident noir, après évolution des larves sur des milieux empoisonnés, avait déjà été observée par Mann (1). Mais cet auteur ne signale pas l'existence de différences dans l'intensité de la réaction entre souches génétiques distinctes. Par ailleurs, cette somation ne correspond pas à l'apparition d'un caractère morphologique entièrement nouveau chez la Drosophile. Il est bien connu, en effet, que, dans toute population de cette espèce, on peut trouver quelques individus présentant sur le thorax le même dessin, mais avec une intensité de pigmentation généralement très faible. Au cours d'une tentative de sélection pour accroître cette intensité, Bridges et Morgan (2) ont découvert une mutation qu'ils ont appelée *With*, chez laquelle la pigmentation du trident est très intense, même dans les conditions normales d'élevage.

Le caractère *With* peut donc apparaître chez un individu, soit par mutation, soit par somation. Il y a là un autre exemple de ce singulier parallélisme entre mutations et somations, que l'on a fréquemment observé chez la Drosophile, aussi bien que chez d'autres organismes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les effets d'un traitement permanent de folliculine sur l'organisme mâle.* Note (3) de Mme **Véra Dantchakoff**, présentée par M. Maurice Caullery.

Un complexus de corrélations tissulaires hétérologues est conditionné, dans les ébauches sexuelles de l'embryon mâle, y inclus ses gonades, par une injection précoce de folliculine. Or les structures femelles réalisées ne sont pas toutes durables. Certaines d'entre elles persistent, tels les oviductes et la forme curieuse des gonades témoignant de la féminisation précédemment effectuée. Mais, ni plusieurs injections durant la vie embryon-

(1) *J. of Exp. Zool.*, 38, 1923, p. 213 à 244.

(2) *Carn. Inst. Wash. Publ.*, 1923.

(3) Séance du 7 décembre 1936.

naire, ni même plusieurs injections après l'éclosion ne se montrent guère capables de maintenir dans les gonades une orientation non conforme au déterminisme sexuel génétique de l'organisme. La gonade gauche, en particulier, même après avoir réalisé une structure ovarique, se réorganise et acquiert une structure testiculaire, à spermatogenèse intense. Dans la suite, tout le syndrome normalement dû à l'action de l'hormone mâle est rétabli chez l'oiseau et l'organisme, à déterminisme mâle, devient mâle, ce que suffit à montrer un coup d'œil sur la figure du très beau coq, qui, outre sa silhouette mâle, a réalisé les colorations vives du mâle, son allure et ses instincts. Or cet oiseau possède, avec des oviductes, deux testicules, dont le gauche, à sillons profonds, est découpé en plusieurs lobes et le droit présente une surface bosselée. Il est grand et gras, chante comme un coq, mais souvent ne finit pas la roulade normale du chant. Son comportement envers une poule normale est mâle.

La poule qui l'accompagne sur la figure, est génétiquement son *frère*, et est tout à fait remarquable par le contraste frappant qu'elle présente avec l'aspect mâle qu'elle aurait dû réaliser, en accord avec son déterminisme mâle. Cet oiseau, injecté trois fois pendant sa vie embryonnaire, a été soumis, après l'éclosion, à un traitement permanent de folliculine. Sa crête, ses barbillons, sa queue, son plumage, ses pigments, leur dessin et leur distribution, l'absence d'ergots correspondent aux caractères femelles. La taille est inférieure à celle de son frère, dont le traitement fut interrompu trois semaines après l'éclosion. Quelques très rares plumes sur sa poitrine, de couleur beige-saumon, portent des taches noires (le plumage de la poitrine chez le mâle est noir); sur le dos, quelques plumes présentent un rebord rougeâtre et quelques-unes sur la queue un léger reflet métallique.

Le comportement de l'oiseau est femelle. Sa voix a un ton aigu; dernièrement l'oiseau s'est mis à caqueter, comme une poule qui va pondre. Envers un coq normal, que je lui ai donné pour compagnon, l'oiseau se montre empressé et accourt pour accepter une parcelle de nourriture. Le comportement de l'oiseau envers une poule normale, jointe au couple, est très caractéristique : l'oiseau se montre jaloux envers la rivale et l'attaque en ennemie, ce que jamais un oiseau mâle n'aurait fait envers une femelle.

Pour chaque mâle, soit normal, soit remasculinisé, l'oiseau féminisé est un objet de sollicitude et de convoitise sexuelle. Malgré son déterminisme génétique mâle, l'oiseau a réalisé ce faciès féminin, qui provoque chez les mâles la manifestation des instincts sexuels. L'accouplement est rare.

L'avenir seul va décider si l'action de la folliculine ira au delà de l'en-

semble des processus décrits. D'ores et déjà, la folliculine s'est montrée capable de réaliser, chez un embryon génétiquement mâle, une histogenèse femelle, d'enrayer l'histogenèse mâle, d'assurer aux structures histologiques produites un fonctionnement normal, permanent pour les tissus



Deux mâles génétiques traités par la folliculine, à l'âge de 7 mois. Le traitement du coq par la folliculine a été suspendu 3 semaines après l'éclosion. La poule (mâle génétique) a reçu, jusqu'à 7 mois, $2^{mg},5$ de folliculine tous les 5 jours.

somatiques et temporaire pour les tissus germinaux ou les corrélations que ces derniers réalisent avec les tissus somatiques. La présence permanente de la folliculine dans l'organisme, parviendra-t-elle à résister effectivement à la pression du déterminisme génétique? Celui-ci, rappelons-le, ne se montre pas dès l'abord complètement anéanti dans ses effets : l'ovaire induit chez le mâle est en général plus petit, la lacunisation de sa partie médullaire est moins forte, la rudimentation de la gonade droite n'est jamais aussi complète que chez une femelle normale. De plus, une crise méiotique s'établit au moment où les ovules en préméiose auraient dû entrer dans la phase de croissance. Dès ce moment, le déterminisme génétique mâle s'affirme par une prolifération de cordons sexuels dans la partie médullaire des gonades.

En somme, un traitement permanent de folliculine est capable de main-

tenir, dans une femelle par transformation, des proliférations dans les couches corticales de l'ovaire gauche et des ovules de plus en plus nombreux parviennent à passer par la crise méiotique et à entrer dans la phase de croissance. Occasionnellement même, la gonade droite présente des proliférations corticales. Ces poules, génétiquement mâles, finiront-elles par pondre des œufs? Les mâles remasculinisés, après avoir subi temporairement une féminisation, garderont-ils la faculté de les féconder?

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mécanisme de l'action des substances sulfurées dans la glycose par* Propionibacterium pentosaceum. Note de Mme **Paulette Chaix**, présentée par M. Georges Urbain.

Des travaux [1] exécutés avec *Propionibacterium pentosaceum* (P. 11), à l'état non proliférant, ont montré d'une part que ces bactéries ne sont capables d'attaquer le glucose que si elles se trouvent en quantité suffisante, supérieure à la quantité active limite ($1^{mg},5$ par 5^{cm^3}); et d'autre part que toute une série de substances sulfurées peuvent rendre à ces bactéries, lorsqu'elles sont ainsi en quantité inférieure à la quantité active limite, leur activité normale (vitesse de glycolyse présentée par des bactéries en quantité supérieure à 10^{mg} par 5^{cm^3}, correspondant à $Q_{CO}^{CO^2} = 20$ à 25).

Une étude plus approfondie de ces faits conduit à l'interprétation suivante : les cellules des bactéries en question renferment un système X, très peu soluble ou très peu diffusible et dont l'action se manifeste, à l'extérieur des cellules, vis-à-vis du glucose dont il conditionne l'attaque. Lorsque les cellules sont en quantité suffisante dans le milieu, celui-ci se trouve assez riche en système X pour que la glycolyse ait lieu; mais si les cellules se raréfient, la teneur du milieu baisse considérablement en système X et la fermentation n'est plus possible. La *quantité active limite* de cellules de *Propionibacterium pentosaceum* correspond ainsi à la quantité de cellules au-dessous de laquelle les bactéries n'apportent plus au milieu d'une quantité trop faible de système X pour que la disparition du glucose puisse se faire.

Les substances sulfurées actives (cystine, thiourée, H^2S, etc.) n'ac-

(1) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 626 et 857; 202, 1936, p. 983; *Bull. Soc. Chimie Biol.*, 18, 1936, p. 1437.

croissent en rien l'activité normale des cellules, elles remplacent seulement le système X déficient du fait de la faible concentration en cellules. On a vu qu'en leur présence l'activité de petites masses de bactéries est en effet égale à celle présentée par des bactéries en grosses masses.

Cette interprétation, qui s'appuie sur un grand nombre de faits ([1]), permet quelques expériences intéressantes :

Si des lavages simples à l'eau salée, même répétés, sont incapables d'inactiver réversiblement de grosses masses des bactéries en question, on doit au contraire s'attendre à ce que des lavages faits en présence de glucose permettent d'arriver à ce but. Il s'agit en somme ici d'essayer d'inactiver des masses de bactéries très supérieures à la quantité active limite par une série de fermentations successives, les bactéries étant chaque fois récupérées, et les liquides de fermentations mis à part au moyen de centrifugations soigneuses.

Une telle expérience, faite dans les conditions suivantes :

5 lavages des bactéries par l'eau salée à 0,9 pour 100, selon la technique habituelle, puis division de la récolte bactérienne en deux fractions dont l'une (bactéries normales) est mise à part alors que l'autre (50^{mg}, bactéries lavées) agit 5 fois de suite pendant 20 minutes sur une solution salée, bicarbonatée et glucosée, en présence de CO^2, à pH 6,4, et à la température de 28°; les activités étant exprimées par $Q_{CO^2}^{CO^2}$,

a permis ainsi d'abaisser l'activité de 10^{mg} (dans 5^{cm^3}) de bactéries, de 21 (bactéries normales) à 13 (bactéries lavées); cet abaissement est essentiellement réversible puisque les mêmes bactéries lavées montrent, en présence de cystine, une vitesse de glycolyse égale à 22.

D'autre part le liquide recueilli après la cinquième fermentation de lavage et ajouté à $1^{mg},4$ des bactéries normales, a rendu à celles-ci une vitesse de glycolyse égale à 20.

Il apparaît ainsi que, même après cinq lavages, les bactéries en grosses masses (50^{mg}) abandonnent encore suffisamment de système X pour permettre aux petites masses d'atteindre la vitesse de glycolyse maxima.

Il n'est d'ailleurs guère possible, au moins dans ces conditions, de pousser les lavages plus loin; une expérience dans laquelle les fermentations de lavages, au nombre de 9, dont 1 de 12 heures, 2 de 2 heures, et 6 de 1 demiheure, se sont succédées pendant 48 heures, a abouti à une inactivation totale des bactéries; mais dans ce cas, la cystine s'est montrée incapable de resti-

---

([1]) *Enzymologia*, **1** (sous presse).

tuer aux organismes leur aptitude à la glycolyse (6^{mg} de bactéries lavées : sans cystine $Q_{CO_2}^{CO_2} = 3,4$; avec cystine $Q_{CO_2}^{CO_2} = 2,4$). D'autre part les différents liquides de lavages, recueillis après les première, quatrième, sixième, et même neuvième fermentations successives, se sont révélés comme renfermant encore suffisamment de système X pour rendre à une petite masse de 1^{mg},3 une activité du même ordre de grandeur que celle présentée par une grosse masse témoin ($Q_{CO_2}^{CO_2} =$ de 12 à 14) maintenue en réserve dans l'eau salée glucosée pendant les 48 heures de préparation de l'expérience. Ce fait confirme le peu d'aptitude du système X à passer à l'extérieur des cellules et montre que, tout au moins dans les conditions expérimentales réalisées ici, il n'est pas possible d'obtenir de grosses masses des bactéries en question à la fois dépourvues de toute activité glycolytique et capables de retrouver cette activité par simple addition de cystine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La sécrétion gastrique du brome au cours de la thérapeutique bromée.* Note de Mlle **Camille Chatagnon**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans une précédente Note nous avons établi la présence constante d'une petite quantité de brome dans le suc gastrique de l'homme.

Étudiant de la même façon les modifications quantitatives en brome et chlore apportées à la sécrétion gastrique par l'ingestion de bromure de sodium, nous consignons dans le tableau ci-après les résultats obtenus chez une femme de 45 ans, soumise au régime normal chloruré et ayant absorbé du 8 au 21 août 33^{g} de NaBr.

L'ingestion de bromure de sodium a donc pour conséquence une rétention de brome dans l'organisme; une sécrétion de brome gastrique non comparable à la sécrétion physiologique et dont l'augmentation progressive atteint 281^{mg} le 22 août alors que la sécrétion gastrique de chlore a été de 155^{mg} pour 1000. De par ces faits, les rapports 1000 Br/Cl sont bouleversés; ils ne reviennent à la normale que le 1er octobre. On est tenté d'interpréter ces résultats en imaginant que le brome prend en partie la place du chlore.

Des prises de sang pratiquées en même temps que les tubages nous ont permis de préciser que la bromémie croît dans des proportions que traduit l'ascension du rapport 1000 Br/Cl de 0,6 (chiffre normal) à 315, pour

décroître ensuite à 1,8 le 24 septembre et à 0,3 (chiffre normal) le 1er octobre.

Dates des expériences.	Suc gastrique dilué. Quantité en cm³.	Brome en mg p. 1000.	Chlore en mg p. 1000.	1000 Br/Cl.	Sang total. Brome en mg p. 1000.	Chlore en mg p. 1000.	1000 Br/Cl.
22 mai......	300	0,23	228	1,02	1,8	2988	0,6
5 août......	358	0,70	290	2,6	–	–	–
12 »	212	25,6	226	112	360	3564	101
15 »	220	104,5	385	269	640	3415	187
17 »	192	83,3	192	433	700	2757	253
19 »	218	55	326	168	300	2742	109
22 »	192	281	155	1815	1000	3168	315
25 »	200	85	241	352	600	2936	204
28 »	185	92	177	519	350	2753	127
3 septembre.	200	100	221	452	200	3049	96
9 » ...	216	18,05	359	50	50	2445	23
17 » ..	204	5	398	16	15	4239	3,53
24 » ..	187	1,07	267	4	6	3237	1,8
1er octobre...	265	1,04	455	2,28	1	3116	0,3
8 » ...	204	0,5	227	2,6	1,5	3059	0,4
15 » ...	225	1,8	261	6	4,5	3162	1,4
22 » ...	180	0,27	341	0,82	1,16	2934	0,38
28 » ...	205	1,25	262	0,4	0 (1)	3152	–

Le chlore sanguin n'a subi durant cette période que des fluctuations normales; chiffres extrêmes : 2445mg pour 1000 et 4239mg pour 1000; la moyenne étant de 3091.

Nous opposerons donc les phénomènes qui se passent dans le sang où le chlore demeure en quantité à peu près constante quoique parfois légèrement inférieure à la normale alors que le brome croît, à ceux que présente le liquide gastrique où le chlore est remplacé en partie, au cours de l'administration de NaBr, par le brome et doit jouer son rôle probablement sous forme d'HBr.

Ces notions sont à retenir au point de vue de la thérapeutique des composés bromés et dans le traitement des lésions gastriques.

---

(1) Pour la prise d'essai.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la sensibilité des* Azotobacter *du sol à la structure moléculaire des acides monoxybenzoïques.* Note [1] de MM. **Gustave Guittonneau** et **René Chevalier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Ayant antérieurement démontré que, parmi les *Azotobacter* des terres cultivées, certaines souches peuvent fixer l'azote atmosphérique en utilisant comme aliment énergétique le salicylate de sodium [2]; connaissant d'autre part la grande valeur alimentaire des benzoates pour un très grand nombre de représentants de ce groupe microbien, nous avons repris une étude comparative sur le comportement des fixateurs d'azote aérobies du sol vis-à-vis de l'acide benzoïque d'une part, et des trois acides oxybenzoïques : ortho, méta et para, d'autre part. Cette étude devait nous faire apparaître une remarquable sensibilité des *Azotobacter* à la structure moléculaire des trois acides-phénols de la série considérée.

Des doses variables de chacun des quatre acides sus-indiqués ont servi à imprégner, *à l'état de sels de sodium*, des plaques de silicogel pour fixateurs d'azote de Winogradsky [3]. A la surface de ces plaques on a mis en observation, dans les conditions habituelles, des grains des terres de jardin J^1 et J^2 et de la terre de champ C^1 déjà mentionnées dans notre précédente Note. Les plaques de 20^{cm} de diamètre à $0^g,500$, $0^g,200$ et $0^g,100$ d'acides benzoïques ou oxybenzoïques ont donné les résultats les plus significatifs. Sur celles de ces plaques qui avaient reçu du méta-oxybenzoate, aucune végétation notable d'*Azotobacter* n'est jamais apparue dans le délai normal de quelques jours et même après un temps beaucoup plus long (20 jours). Sur les autres, des colonies d'*Azotobacter* commençaient à devenir nettement visibles autour de certains grains de terre (grains fertiles) à partir du 2e ou 3e jour d'incubation à 30°. Un nombre *maximum* de grains fertiles était noté après un temps plus ou moins long, dans un délai ne dépassant jamais une quinzaine de jours. Dans le tableau suivant on a inscrit à titre d'exemple les nombres maxima de grains fertiles pour 100 grains ensemencés, dénombrés dans les conditions que nous venons de préciser, au cours d'un de nos essais les plus typiques.

---

(1) Séance du 30 novembre 1936.

(2) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 211.

(3) *Ann. Inst. Pasteur*, 40, 1926, p. 455.

Terres ensemencées.	Plaques à $0^g,200$. Benzoate.	Oxybenzoates. Ortho.	Méta.	Para.
J^1	95	89	0	93
J^3	9	2	0	27
C^1	98	48	0	98

On voit que, parmi toutes les souches d'*Azotobacter* présentes dans les terres étudiées, un grand nombre pouvait utiliser comme aliment le para-oxybenzoate, aussi bien et quelquefois plus facilement (terre J^3) que le benzoate; un nombre nettement moindre s'attaquait à l'ortho-oxybenzoate et, enfin, aucune n'avait d'action notable sur le méta-oxybenzoate.

D'autre part nous avons reconnu : 1° que les grains d'une des terres précédentes (C^1 par exemple) ensemencés sur plaques de silicogel à $0^g,200$ d'acide méta-oxybenzoïque + $0^g,200$ d'acide benzoïque s'entouraient de colonies d'azotobacter à peu près aussi régulièment que les grains de la même terre ensemencés sur plaques au benzoate seul; 2° que les grains de la terre J^1, tout d'abord maintenus pendant 13 jours à l'état d'inertie apparente sur plaque au méta-oxybenzoate, puis transportés aseptiquement sur de nouvelles plaques à $0^g,200$ d'acide benzoïque se montraient fertiles sur ce nouveau milieu en proportion normale. Le méta-oxybenzoate n'avait donc aucune action toxique appréciable sur les azotobacter.

La technique du transport des grains de terre d'une plaque à une autre, telle que nous venons de la définir, nous a encore permis de réaliser d'intéressantes différenciations physiologiques entre les souches d'*Azotobacter* en présence desquelles nous nous trouvions. Par exemple, en reprenant sur les plaques à l'ortho-oxybenzoate des grains restés stériles après une incubation de 15 jours et en les transportant sur des plaques au benzoate, où beaucoup d'entre eux se montraient fertiles, on obtenait facilement des souches actives vis-à-vis du benzoate et inactives vis-à-vis de l'ortho-oxybenzoate. Généralisant les essais de ce genre, nous avons finalement pu grouper les *Azotobacter* des terres J^1, J^3 et C^1 en quatre types qui se différencient physiologiquement comme l'indique le tableau ci-après. Dans ce tableau nous avons, à titre de référence, introduit une colonne supplémentaire relative à la mannite.

Conclusion. — Pour l'ensemble des *Azotobacter* étudiés dans ce travail, et aux doses employées dans nos essais, les monoxybenzoates de sodium,

sans jamais être toxiques, ont une valeur alimentaire qui ne dépend que de la place occupée dans leur molécule par l'oxhydrile phénolique.

	Mannite.	Benzoate.	Oxybenzoates. Para.	Ortho.	Méta.
Premier type..........	actif	actif	actif	actif	inactif
Deuxième type.........	actif	actif	actif	inactif	inactif
Troisième type........	actif	inactif	actif	inactif	inactif
Quatrième type........	actif	inactif	inactif	inactif	inactif

IMMUNOLOGIE. — *Variations bactériennes et antigène somatique O complet.* Note de M. **André Boivin** et Mme **Lydia Mesrobeanu**, présentée par M. Félix Mesnil.

Chez les *Salmonella*, les sérologistes admettaient depuis longtemps l'existence de deux antigènes bien distincts, susceptibles de coexister ou non dans une même bactérie : l'antigène somatique O et l'antigène flagellaire H. Les recherches immunochimiques que nous poursuivons depuis 1932 nous ont conduits à isoler l'antigène somatique O *complet* des *Salmonella* et à le caractériser comme un complexe fragile résultant essentiellement de la combinaison entre un polysaccharide spécifique et des acides gras. Nous avons pu démontrer que ce complexe est le constituant principal de l'endotoxine des bactéries.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de vérifier que, conformément à ce que postulent les sérologistes, l'antigène H peut varier dans sa spécificité ou qu'il peut même disparaître au cours des variations bactériennes, sans que cela retentisse sur la constitution chimique et sur les propriétés biologiques de l'antigène O. Pour cela, nous nous sommes adressés à une *Salmonella* diphasique, la bacille d'Aertrycke, dont nous avons séparé les variantes suivantes : *rough immobile*, *rough mobile* (sans distinguer entre la phase spécifique et la phase non spécifique), *smooth immobile*, *smooth mobile* à antigène flagellaire en phase spécifique et *smooth mobile* à antigène flagellaire en phase non spécifique. Nous avons distingué les formes R des formes S par l'aspect des colonies sur plaques de gélose et par la stabilité des suspensions bactériennes vis-à-vis du chlorure de sodium et de la trypaflavine. Nous avons différencié les formes mobiles des formes immobiles par l'aspect des colonies en gélose profonde semi-liquide et par le comportement des bactéries dans les phénomènes d'agglutination. Nous

avons enfin séparé la phase spécifique de la phase non spécifique du smooth mobile en mettant en œuvre un sérum agglutinant le para B *smooth mobile*, mais préalablement absorbé par l'*Aertrycke smooth immobile*, pour le priver de son antigène O([1]). Dans chacune de ces variantes, nous avons dosé l'antigène O complet et nous en avons étudié la constitution chimique et les propriétés biologiques ([2]).

Les deux variantes *rough* ne contiennent aucune trace d'antigène O. Toutes les variantes *smooth*, au contraire, renferment de l'antigène O, cette substance constituant, dans chaque cas, autour de 8 à 9 pour 100 du poids sec des bactéries. Les antigènes O des diverses variantes présentent la même composition chimique (identité dans la teneur en sucres, 40 pour 100, et en acides gras, 20 pour 100, libérables à l'hydrolyse acide) et la même toxicité pour la souris (l'animal meurt toujours après une injection intrapéritonéale de $0^{mg},5$ d'antigène, il meurt le plus souvent après injection de $0^{mg},1$ et ne meurt qu'exceptionnellement après injection de doses plus faibles). Les antigènes O des trois variantes smooth présentent le même comportement sérologique et le même pouvoir antigénique lorsqu'on les injecte chez le lapin. Ils précipitent également bien avec les sérums antibactériens et avec les sérums *antigènes* O homologues et hétérologues, correspondant aux trois variantes. Des expériences d'absorption des anticorps, dont nous ne pouvons donner le détail dans le cadre de la présente Note, nous ont montré que les trois antigènes O présentent rigoureusement la même spécificité. Nous pouvons donc conclure à l'identité absolue des antigènes O des trois variantes smooth et corrélativement à l'indépendance totale de l'antigène O vis-à-vis de l'antigène H, au cours des variations bactériennes.

Il ne faudrait pourtant pas imaginer que l'antigène O soit incapable de varier dans sa constitution chimique et dans ses propriétés. En effet, en collaboration avec Ciuca et Badenski ([3]), l'un d'entre nous a pu isoler une

---

([1]) Nous n'avons pas perdu de vue que la forme spécifique pure et que la forme non spécifique pure donnent très rapidement naissance à un mélange des deux formes, au cours des repiquages successifs sur gélose. Aussi n'avons-nous retenu, dans nos expériences, que les antigènes O préparés à partir des cultures qui, repiquées sur gélose, ne fournirent que des colonies appartenant toutes à la forme désirée.

([2]) Voir à ce sujet nos publications antérieures et spécialement *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2124 et p. 2211; *Revue d'Immunologie*, **1**, 1935, p. 553 à 569 et **2**, 1936, p. 113 à 144.

([3]) M. Ciuca, L. Mesrobeanu et G. Badenski, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1314.

variante du bacille d'Aertrycke qui renferme un antigène O particulier : identique à l'antigène O de l'Aertrycke typique, quant à sa spécificité, il en diffère par sa plus grande richesse en acides gras, par sa moindre teneur en polysaccharide responsable de la spécificité et par son instabilité en solutions aqueuses. Mais lorsqu'une telle variation se produit dans l'antigène O, elle ne paraît dépendre, en aucune façon, d'un changement simultané quelconque dans l'antigène H.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Configuration stéréochimique du support organique et activité antitumorale des complexes métallo-ascorbiques.* Note de MM. **Fernand Arloing**, **Albert Morel**, **André Josserand** et **Louis Perrot**.

Les sels complexes solubles, dont nous avons signalé [1] l'action antitumorale vis-à-vis des cancers expérimentaux et humains, étaient préparés à partir de l'*acide l-ascorbique*, à l'étude duquel nous avons été conduits par le développement logique de nos travaux sur l'activité des constituants des surrénales. Nous avons voulu interpréter le mécanisme chimique de cette action et essayer de le rattacher à certains groupements d'atomes constitutifs de ces molécules compliquées.

On sait [2] que le pouvoir antiscorbutique n'apparaît que chez les corps qui présentent en plus d'un groupement ènediol susceptible de constituer un système Rédox reversible, conjugué avec un groupement lactonique, une configuration stéréochimique spéciale. Celle-ci doit comporter un certain carbone asymétrique, le quatrième, lequel doit se trouver dans la configuration droite, tandis que la structure dans l'espace d'un autre carbone également asymétrique, le cinquième, a encore une certaine importance, mais beaucoup moindre. L'action antinéoplasique des complexes métallo-ascorbiques dépend-elle des mêmes conditions stéréochimiques ou n'est-elle à rattacher qu'à l'existence du système Rédox, renforcé par la présence intime de métaux susceptibles de passer d'un état d'oxydation à

(1) Arloing, Morel et Josserand, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 456 et 745; **202**, 1936, p. 598.

(2) Voir conférence de P. Karrer, *Bull. Soc. chim.*, 5e série, **2**, 1935, p. 934, et *Actual. chim. et industr.*, 34, 1935, p. 1030; voir aussi Reichstein, *Helvet.*, **17**, 1934, p. 512, et Dalmer et Moll, *Zschr. physiol. Chem.*, **222**, 1933, p. 117.

un autre? Nous avons demandé la réponse à la comparaison de l'activité antitumorale (dont l'essentiel est le pouvoir désinfiltrant des néoplasmes) exercée par les complexes dérivés de l'acide déhydrascorbique, premier produit d'oxydation de la vitamine C, avec l'activité des sels complexes solubles que nous avons préparés à partir du premier produit d'oxydation de l'isovitamine C ou *acide d-arabo-ascorbique*. La configuration de celui-ci, d'après Haworth et Hirst (1) et aussi d'après Reichstein (*loc. cit.*), ne diffère de celle de l'acide *l*-ascorbique que par la position droite au lieu de gauche de l'hydroxyle fixé sur le cinquième carbone. Cette isovitamine, préparée synthétiquement à partir de l'acide 2-cétogluconique (2), présente, d'après Reichstein comme d'après Dalmer et Moll (*loc. cit.*), un pouvoir antiscorbutique vingt fois moindre que celui de la vitamine C.

Nous avons constaté que les complexes ferriques qui en dérivent possèdent vis-à-vis des tumeurs une action sensiblement la même que celle des dérivés de l'acide *l*-ascorbique. Les différences quantitatives de leurs effets antinéoplasiques (moindre rapidité du début, mais action plus soutenue et risque moindre de récidive brusque après cessation du traitement) sont loin d'être de l'ordre de grandeur de celles observées en ce qui concerne le pouvoir antiscorbutique.

L'influence de la structure du cinquième atome de carbone est donc faible. Reste à élucider celle du quatrième carbone.

Nous avons alors préparé des sels complexes solubles à partir d'un autre 2-3-ènediol, l'*acide oxy-tétronique* chez qui cet atome, n'étant pas asymétrique, ne peut exercer d'influence.

Nous poursuivons l'étude de l'action de ces derniers complexes vis-à-vis des néoplasmes, et nous communiquerons prochainement ces résultats.

Mais nos premières constatations, décelant chez ces corps une activité désinfiltrante manifeste, nous autorisent à faire connaître dès aujourd'hui que cette activité ne semble pas dépendre de la structure du quatrième atome de carbone et qu'elle se différencie nettement par là du pouvoir antiscorbutique dont l'acide oxy-tétronique est totalement dépourvu.

Le rôle joué par les métaux associés au système Rédox dans l'activité antitumorale des complexes que nous étudions devient donc prépondérant dans le processus de désinfiltration.

---

(1) *Journ. roy. Soc. London*, 1934, p. 62.

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, **66**, 1933, p. 1054; **67**, 1934, p. 555 et 1239

Il reste cependant que l'action eutrophique semble appartenir tout spécialement aux dérivés de l'acide *l*-ascorbique. C'est en particulier le cas du complexe ferrico-magnésien déhydrascorbique dont nous avons noté l'heureux effet sur l'état général des cancéreux et l'influence favorable sur les scléroses en plaque (1).

La séance est levée à 16h20m.

E. P.

---

(1) J. Lépine, F. Arloing, A. Morel et Josserand, *Bull. Acad. Médecine*, 116, 1936, p. 274.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de novembre 1936.

Le contrôle analytique dans l'industrie chimique minérale, par A. Sanfourche. Paris, Masson et Cie, 1936; 1 vol. 20cm,5. (Présenté par M. M. de Broglie.)

La géologie et les mines des vieilles plateformes, par F. Blondel, in *Publications du Bureau d'études géologiques et minières coloniales*. Paris, Société d'Éditions géographiques, maritimes et coloniales, 1936; 1 vol. 24cm,5.

Acta Wrangeliana, n° 1, 1936; Estland, Baron M. Wrangell, Viru-Rœla; 1 fasc. 23cm,5.

Précis de Parasitologie, par E. Brumpt, in *Collection de précis médicaux*. Paris, Masson et Cie, 1936; 2 vol. 20cm,5.

Les sables et les argiles granitiques, leur distribution et leur origine, par H. Douvillé. Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France*, 5e série, t. VI, 1936; 1 fasc. 25cm. (Présenté par M. H. Douvillé.)

Mesmer et son secret, par le Dr Jean Vinchon. Paris, Amédée Legrand, 1936; 1 vol. 29cm.

Contribution à la thermodynamique des systèmes ouverts par G. van Lerberghe, in *Bulletin de la classe des sciences*, 5e série. Bruxelles, imprimerie de l'Académie royale de Belgique, 1936; 1 fasc. 25cm.

Thermodynamique des gaz humides, par G. van Lerberghe et P. Glansdorff.

— Ire Partie : Théorie. Diagrammes TI et TS; extrait des *Publications de l'Association des ingénieurs de l'École des Mines de Mons*. La Louvière, imprimerie commerciale et industrielle, 1935; 1 vol. 25cm.

— Ire Partie : Fin de la théorie. IIe Partie : Applications. Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Beranger, 1936; 1 vol. 25cm.

Le milieu synovial physiologique et pathologique, par J. Sabrazès et R. de Grailly, in *Archives de la fondation Bergonié*. Paris, J.-B. Baillère et fils, 1936; 1 vol. 26cm,5.

Les bases de l'influence des phénomènes solaires en météorologie, par Henri Mémery. Talence, Observatoire de physique solaire et de météorologie, 1936; 1 fasc. 23cm,5.

(*A suivre.*)

ERRATA.

(Séance du 7 décembre 1936.)

Note de M. *Léon Rebuffé*, Sur la mesure de la résistance électrique moyenne et de la durée pendant le choc de deux corps métalliques :

Page 1230, ligne 2 du titre, *au lieu de* durée pendant le choc, *lire* durée du contact par choc.

Page 1231, ligne 12, *au lieu de* chocs, *lire* ohms; lignes 18 et 21; *au lieu de* x, *lire* ρ; ligne 27, *au lieu de* z, *lire* τ.

Note de M. *Louis Hackspill*, Sur la décomposition thermique des carbonates de calcium :

Page 1262, tourner la figure de façon à avoir les pressions en abscisses et les températures en ordonnées.